



TITLE:

低品位炭の自然発火機構の解明お
よび自然発火抑制法の検討(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

藤墳, 大裕

CITATION:

藤墳, 大裕. 低品位炭の自然発火機構の解明および自然発火抑制法の検討. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18309>

RIGHT:

許諾条件により本文は2015-03-23に公開

低品位炭の自然発火機構の解明および
自然発火抑制法の検討

2014 年

藤墳 大裕

目次

緒論	1
0.1. 低品位炭の構造モデル	2
0.2. 石炭の低温酸化機構に関する総論	5
0.2.1. 低温酸化反応の生成物および反応機構	6
0.2.2. 低温酸化反応性に寄与する要因	10
0.3. 石炭の低温酸化反応性に関する総論	11
0.3.1. 低温酸化反応性の評価法	12
0.3.2. 速度解析手法	14
0.4. 本研究の目的と内容	17
第1章 石炭の低温酸化機構の解明	25
1.1. 緒言	25
1.2. 実験	25
1.2.1. 重量変化およびガス生成速度	26
1.2.2. 発熱速度	27
1.2.3. 石炭中の官能基量変化	27
1.3. 結果と考察	28
1.3.1. 重量変化, ガス生成速度および発熱速度	28
1.3.2. 官能基量の変化	32
1.3.3. 低温酸化機構の検討	41
1.3.4. 低温酸化機構と自然発火性との対応	44
1.4. 結言	48

第 2 章 前処理が低温酸化挙動に及ぼす影響	50
2.1. 緒言	50
2.2. 実験	50
2.2.1. 試料の調製	50
2.2.2. 生成物の性状分析	52
2.2.3. 酸化挙動の測定	55
2.3. 結果と考察	55
2.3.1. 試料の性状	55
2.3.2. 処理炭の低温酸化挙動	57
2.3.3. 前処理が低温酸化機構に与える影響	60
2.3.4. 自然発火性との対応	61
2.4. 結言	64

第 3 章 溶剤処理法の脱水・改質を伴う自然発火抑制法としての利用可能性	66
3.1. 緒言	66
3.2. 実験	67
3.2.1. 試料の調製	67
3.2.2. 生成物の性状分析	69
3.2.3. 65 °C における酸素吸着挙動	70
3.3. 結果と考察	71
3.3.1. 生成物の収率	71
3.3.2. 処理試料の元素組成, 発熱量	72
3.3.3. 官能基量の変化	78
3.3.4. 酸素吸着挙動(LY 炭, PD 炭)	80

3.4. 結言	83
第4章 石炭低温酸化の速度解析	85
4.1. 緒言	85
4.2. 実験および解析	85
4.2.1. 重量変化およびガス生成速度	85
4.2.2. 発熱速度	86
4.2.3. 反応速度解析	86
4.2.4. 断熱温度上昇数値シミュレーション	87
4.3. 結果と考察	89
4.3.1. 昇温速度の影響	89
4.3.2. 反応速度解析	93
4.3.3. 断熱温度上昇数値シミュレーション	100
4.4. 結言	105
総論	107
謝辞	111
本研究に関する著者の発表論文	113

緒論

2010 年における世界の一次エネルギー消費量のうち 80 %を化石資源が、27 %を石炭が占めている^[1]。各化石資源の可採年数は 2012 年末において石油が 53 年、天然ガスが 56 年であるのに対し、石炭は 109 年であり^[2, 3]、石炭は他の化石資源の 2 倍程度の可採年数を有し、豊富な資源である。近年、アジアなどを中心に石炭の消費量が増加しており、今後も一次エネルギー消費量に占める石炭の割合が増加すると予測されている。石炭の可採埋蔵量は 8609 億トンあるといわれているが、その中には亜瀝青炭や褐炭といった低品位炭も含まれており、低品位炭の可採埋蔵量は 4562 億トンと石炭全体の可採埋蔵量の 53 %を占めている。そのため、需要の逼迫に伴い、今後は質の良い高品位炭のみならず、低品位炭の利用が必要不可欠である。しかしながら、低品位炭は水分・酸素分を多く含むため発熱量が小さく商品価値が小さいことと、乾燥状態では高い自然発火性を有するため、長期間の貯蔵や長時間の輸送が極めて困難であるため、低品位炭の大規模利用は炭鉱に隣接する発電所での利用に限られている。特に、自然発火の深刻さは、低品位炭を産出する炭鉱においてしばしば自然発火による被害が起きていることや、近年ロシアやインドネシアで高温により乾燥した泥炭層の自然発火に起因する大規模火災からもうかがえる。以上のことから、低品位炭を安全に利用できるよう、また日本のような石炭を輸入に頼っている国々でも有効利用できるようにするには、図 0. 1 に示すようにまず脱水処理および自然発火抑制処理により輸送および貯蔵を可能にすること(Level 1)、さらにエネルギー源として利用するためには、それらの処理に加え、改質処理により低品位炭の発熱量を向上させること(Level 2)が求められる。加えて、脱水処理、自然発火抑制処理、改質処理はエネルギー効率が高く、工業的に利用できる処理が望ましい(Level 3)。しかし、自然発火抑制法は未だ確立されておらず、低品位炭を有効利用するうえで大きな妨げとなっている。より有効な自然発火抑制法を開発するためには、自然発火が起こる機構を明らかにしたうえで、それを抑制できる方法を見出すことが必要である。一方、実験

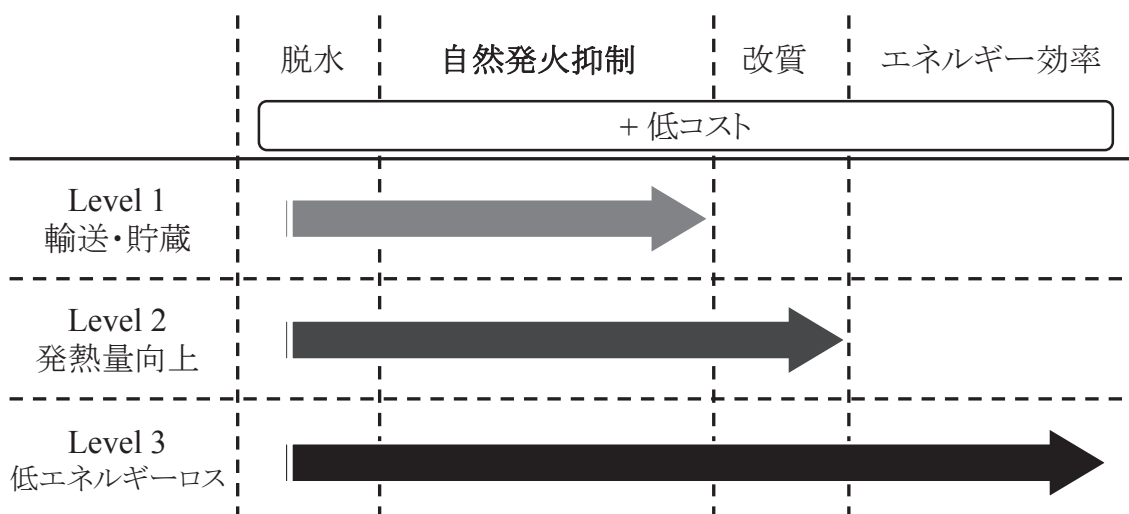


図 0.1. 低品位炭の有効利用のために求められる処理

面からは適切な自然発火性評価法の開発が必要である。

本研究では、低品位炭の低温酸化機構を詳細に検討することで自然発火機構の解明を試みた。また、その自然発火機構に基づき、自然発火抑制法としての可能性が示された溶剤処理について自然発火抑制と改質を同時に実現できるかについて検討した。さらに、低温酸化の反応速度解析を行い、低温での温度上昇の数値シミュレーションを試みた。この緒論では、石炭の自然発火機構および数値シミュレーションに関する既往の研究について紹介し、その問題点について示したのち、本研究の目的と内容を示す。

0.1. 低品位炭の構造モデル

低品位炭の自然発火機構を検討するうえで、低品位炭の化学的構造を把握しておくことは重要である。図 0.2～0.4 に種々の低品位炭の構造モデルを示す。図 0.2 は Hüttinger ら^[4]によるドイツ産褐炭のモデルであり、1～3 環が脂肪族炭素やエーテル結合でつながっている。また、脂肪族炭素の長い直鎖があり、カルボキシル基に金属カチオンがイオン結合しているといった特徴を有する。図 0.3 は Kumagai ら^[5]が提唱したオーストラリア産褐炭である Yallourn 炭の単位構造であり、これがエーテル結合で重合するとして

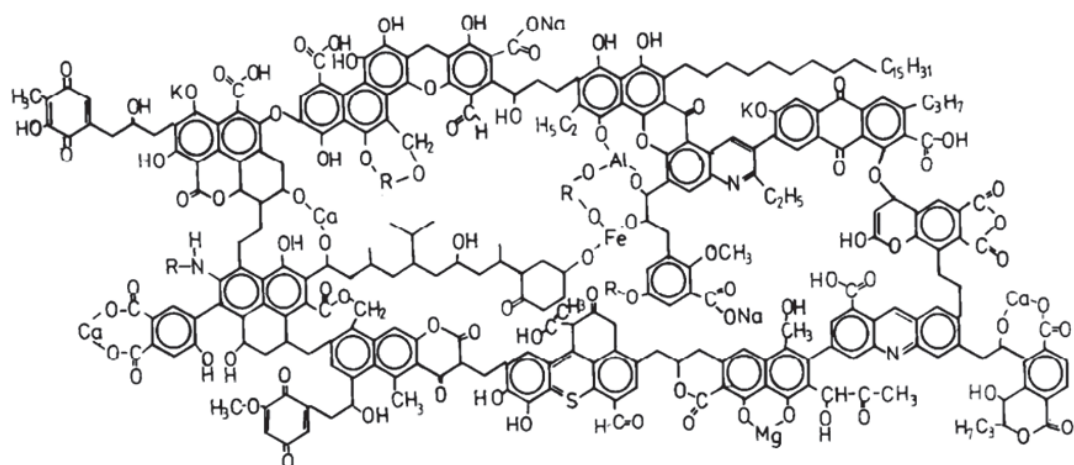


図 0. 2. Hüttinger ら^[4]が提案した褐炭の構造

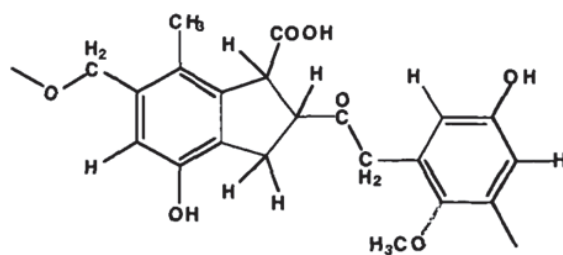


図 0. 3. Kumagai ら^[5]が提案した褐炭の構造

いるのがこのモデルの特徴である。図 0. 4 は Salmon ら^[6]による Morwell 炭鉱の木質炭のモデルであり、他の 2 つよりもより質の低い石炭のモデルとなっている。1 員環が脂肪族炭素でつながり、リグニンに類似の構造となっている。これらのモデルの共通点として、多くの含酸素官能基、とりわけカルボキシル基およびフェノール性水酸基を有していることが挙げられる。一方、図 0. 5 は Shinn ら^[7]が提唱した瀝青炭である Illinois No. 6 炭の構造であり、低品位炭の構造と比較すると、カルボキシル基がほとんど存在せず、芳香環が発達し、脂肪族炭素の割合も低いといった違いがみられる。なお、石炭は図 0. 5 の構造にあるように、巨大分子の中に破線で囲まれたような比較的低分子量の分子が内包されるホスト-ゲスト構造を取るといわれているが低品位炭の構造モデルでそのようなモデルは少しはある。

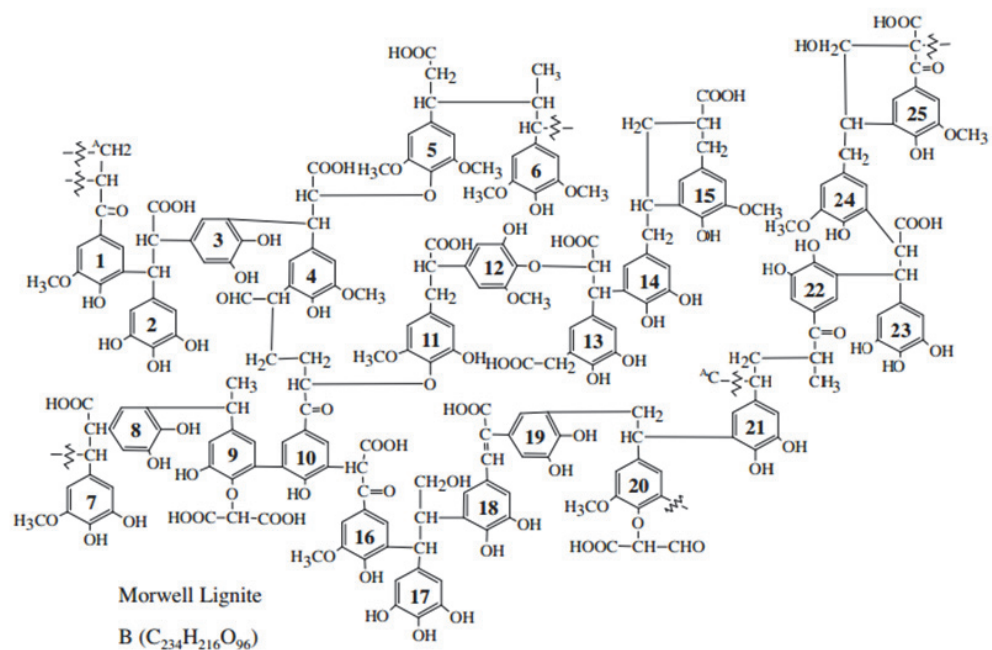


図 0.4. Salmon ら^[6]が提案した木質炭の構造

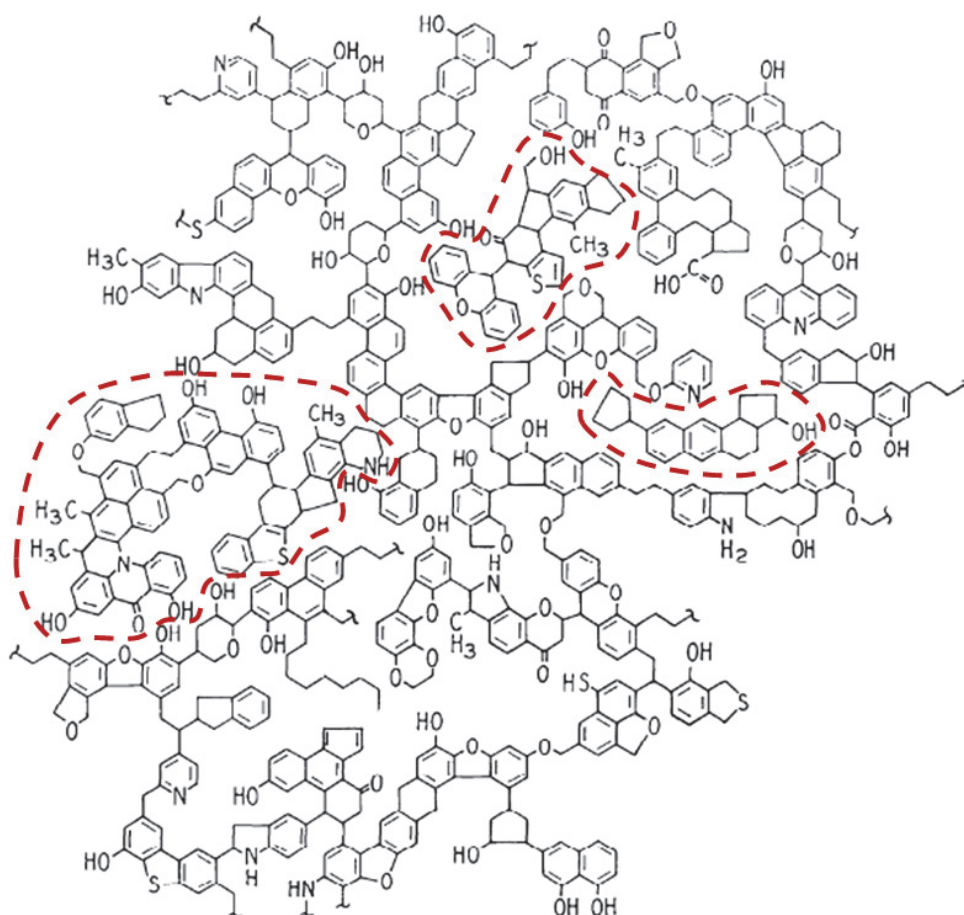


図 0.5. Shinn ら^[7]が提案した瀝青炭の構造

表 0.1. 低温酸化機構および速度解析に用いられる手法

測定対象	測定手法	解析(○: 利用可能, —: 利用されず)		
		反応機構	速度解析	速度解析法
重量変化 ^[32~35]	TG	—	○	power law, Elovich's eq
生成ガス ^[11~15]	GC	○	○	power law, Elovich's eq
酸素吸着量 ^[31]	TG, GC	—	○	power law, Elovich's eq
発熱速度 ^[36~44]	DSC Basket method Wire basket method Chen's method	—	○	power law, Elovich's eq (DSC) Transit heat balance
固体構造 ^[16~22]	FT-IR XPS ESR/ESP ¹³ C-NMR	○	—	

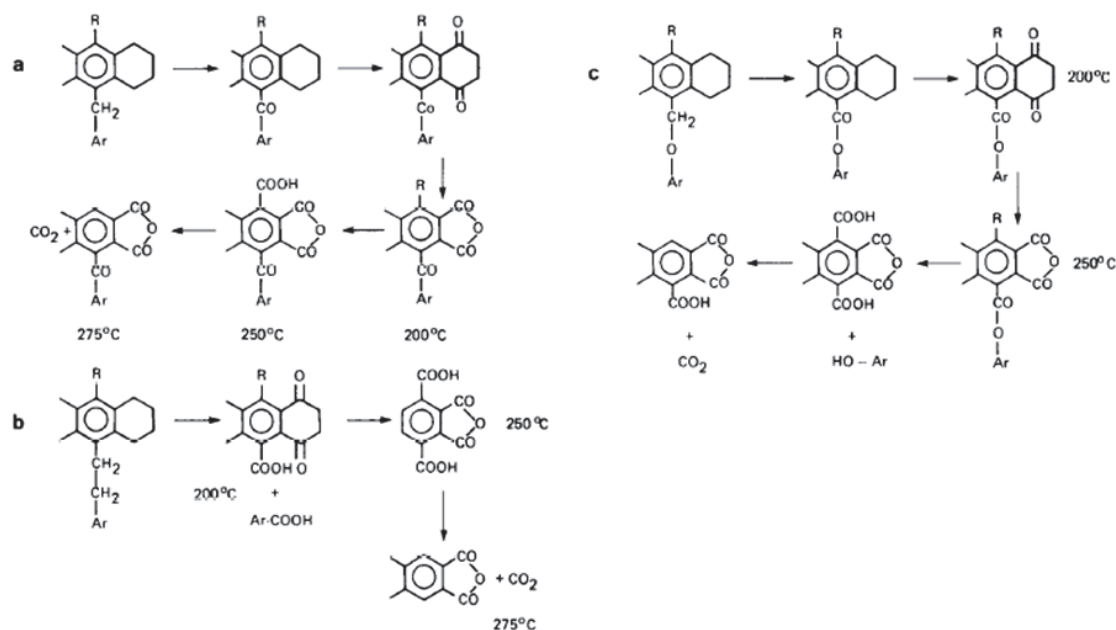
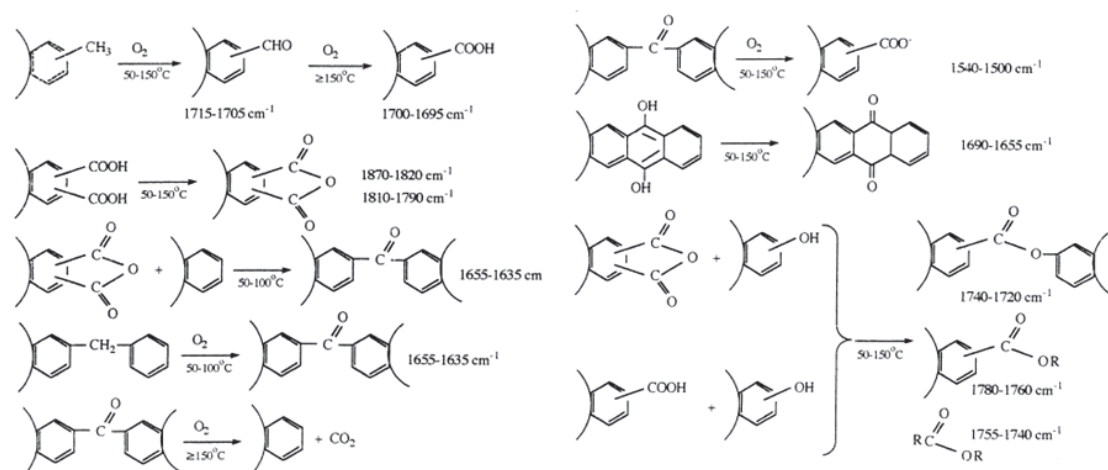
0.2. 石炭の低温酸化機構に関する総論

低品位炭の自然発火は大量の低品位炭が野積みになれたり、炭層が空気に露出している際に起こる現象として知られており、空気中の酸素と石炭が反応することで生じた熱が石炭中に蓄積することで起こるといわれている。反応熱により石炭の温度が上昇すると、酸化の反応速度が大きくなり、十分に温度が上がり反応が速くなると、石炭が自然発火する。石炭の自然発火は古くからの問題であり、日本においても昭和4年に宮川ら^[8]が石炭の自燃性の大小を、断熱条件での酸化における温度上昇より評価した結果を報告している。表 0.1 に低温酸化機構の把握およびその速度解析に用いられている手法をまとめた。本節では、低温酸化機構とその要因について述べる。

0.2.1. 石炭の低温酸化による生成物およびその反応機構

低温酸化では、ガスの生成と石炭の構造変化が起こるといわれており、ガス生成物はガスクロマトグラフによる定量が、石炭の構造変化には赤外分光(FT-IR)、X 線電子分光(XPS)、核磁気共鳴(^{13}C -NMR)および電子スピン共鳴(ESR)といった測定法が用いられている。また、ガス生成物と石炭の構造変化から石炭の低温酸化機構の検討がなされている。

実際の炭鉱で採取したガスには炭化水素(C_xH_y)や CO_2 , CO , H_2O および微量の H_2 が含まれている^[9]が、ラボスケールでの実験では CO_2 , CO および H_2O のみが観察される。一般には、 CO_2 の生成速度は温度が高いほうが大きく、また同じ温度では、反応時間が長くなるほど小さくなるといった傾向が報告されている^[10]。 CO_2 と CO では CO_2 のほうが多く生成するといわれており、亜瀝青炭の酸化において、 CO がほとんど観察されないといった報告^[11~13]もある。一方、 H_2O の生成は測定が困難であるために、報告はあまり多くはない。Wang ら^[14]は、断熱反応器を用い、60~90 °C で瀝青炭を4~27 時間酸化させ、生成したガスを吸湿剤を充填したトラップを通したのち、ガスクロマトグラフで分析することで CO_2 と CO の定量を、トラップの重量変化を測定することで H_2O の定量をそれぞれ行い、各ガスの生成速度を比較した。その結果、 H_2O が最も多く生成し、その生成速度は CO の生成速度の 20 倍、 CO_2 の生成速度の 7 倍であることを報告している。Swann ら^[15]も瀝青炭の低温酸化時のガス生成物を測定し、 H_2O が最も多く生成すると報告している。一方、Kelemen らは^[13]亜瀝青炭を 125 °C で酸化させたところ CO_2 の生成速度のほうが H_2O の生成速度よりも大きくなったと報告している。さらに、 H_2O の生成速度の温度依存性は、低温のほうが大きくなるといった報告^[15]もあり、 H_2O の生成挙動について明らかになっていない。また、石炭のうちどの部分が反応しているかといったガスの生成機構はガス生成物の測定のみでは明らかにならない。

図 0.6. Calemme ら^[17]の提案した低温酸化時の構造変化図 0.7. Yürüm ら^[18]の提案した低温酸化時の構造変化

固体生成物の構造変化では、FT-IR や XPS による官能基量の変化や ESR による構造解析が用いられる。とりわけ FT-IR は多くの研究グループ^[16-21]で用いられ、その場測定や途中で取り出しての測定による含酸素官能基量の変化が報告されている。Liotta ら^[16]は瀝青炭を室温で酸化させることでエーテル基が増加したことから、ラジカル反応により過酸化物が生成し、2 つの過酸化物からエーテルが生成する機構を提案した。Calemme ら

^[17]は米国産亜瀝青炭に対し、200, 250, 275 °C で酸化させたところ、脂肪族炭素の減少とカルボキシル基、エステル基が増加したことを見出し、図 0. 6 に示すような芳香環と結合する脂肪族炭素が酸化される機構を提案している。Yürüm^[18]も褐炭を 50 ~ 150 °C で 1500 分間酸化させた試料の FT-IR スペクトルを測定し、Calemma らと似たような変化を確認し、図 0. 7 に示すような酸化機構を提案している。これらの機構に共通する点として、芳香環と結合している脂肪族炭素の反応についての機構であり、カルボキシル基やケトン基を経て、酸無水物が生成する点が挙げられる。一方で、Calemma らはテトラリンを骨格とし、脂肪族炭素側が酸化されて、酸無水物が生成するとしているが、Yürüm らは、トルエンやジフェニルメタンなどを骨格とし、2 つのカルボキシル基が脱水縮合することで酸無水物が生成するとしており、石炭のモデル構造や酸無水物の生成機構に違いがみられる。また、Yürüm らの提案した酸化機構ではアルデヒドの生成も考慮されている。Gether^[19]らは瀝青炭の酸化による固体構造の変化をその場測定した結果、カルボキシル基の減少に着目し、脂肪族炭素の酸化とともに、カルボキシル基の熱分解も起こる可能性を報告した。Worasuwannarak^[20]も瀝青炭を 250 ~ 300 °C で酸化させた際の構造変化をその場観察し、カルボキシル基の減少を報告している。また、Wang ら^[21]は無煙炭から褐炭に対して 60 ~ 220 °C で酸化した際の、いずれの試料も酸化温度が上昇すると脂肪族炭素が減少し、カルボキシル基が増加したのちに減少するといった傾向を報告している。以上のように、FT-IR による測定では脂肪族炭素の減少と含酸素官能基の生成が報告されている。しかし、FT-IR による測定では、定量的な評価が難しいといった問題点がある。また、Kelemen ら^[13]は酸化過程でのカルボキシル基の定量に XPS を用い、Dack ら^[22]は酸化過程における炭素上のフリーラジカル濃度の測定に ESR を用いている。

また、石炭の低温酸化における最初の固体生成物は過酸化物であると言われている。過酸化物の生成は直接確認することが困難であるが、Jones ら^[23]は酸化させた石炭をチオシアン酸鉄(FeSCN)で滴定し、過酸化物の存在を確認している。

これらの結果をまとめて、Wang ら^[24]は石炭の低温酸化には 2 種類の反応経路があるとしている。1 つは、石炭が酸化され CO_2 や H_2O といったガスが迅速に生成する経路であり、もう 1 つは、石炭上に酸素が化学吸着し、石炭の構造が変化していく経路である。低温酸化時の石炭の構造変化の経路は図 0. 8 であると報告している。はじめ、脂肪族炭素上のラジカルが酸素またはヒドロキシルラジカルと反応し、過酸化物もしくは水酸基を生成し、アルデヒド基、カルボキシル基を経て酸無水物を生成する機構とエステル基を生成する機構となっている。しかし、研究者によって測定条件が異なるため、それぞれの酸化機構で生成する含酸素官能基が異なっており、一概に比較できない、また、ガス生成物を測定した研究者らとの実験条件とも合わず、石炭の構造変化とガス生成挙動の対応が取れないといった問題点が挙げられる。加えて、低温酸化機構と自然発火との定量的な関係が明らかになっておらず、どの反応が自然発火への寄与の大きい反応かは明らかにされていない。

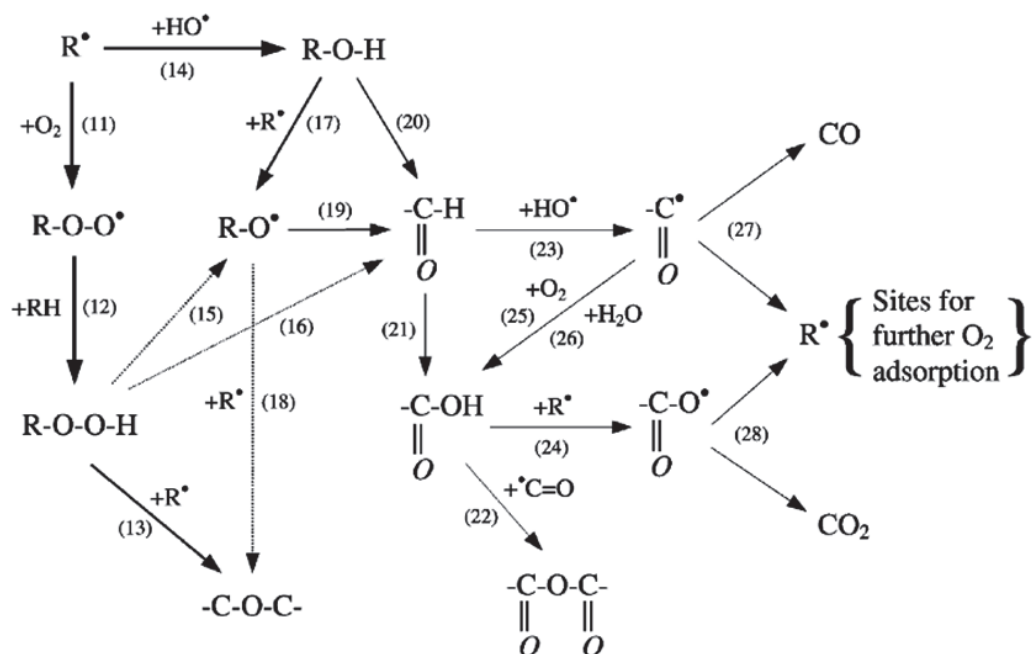


図 0. 8. Wang ら^[24]がまとめた低温酸化機構

表 0.2. 石炭の自然発火に寄与すると考えられている要因

	要因	自然発火性への影響
石炭の性状 によるもの	炭素含有率	含酸素官能基、脂肪族炭素量
	H/C原子比	脂肪族炭素量
	揮発分	反応物
	硫黄含有率	有機硫黄による触媒効果
	灰分	触媒効果(有機塩, FeS_2)
	含水率	触媒効果
	粒径	拡散抵抗の大小
	表面積	酸素との接触面積
	酸化歴	活性サイトの数
環境によるもの	温度	反応速度定数
	酸素分圧	反応物濃度

0.2.2. 石炭の低温酸化性に寄与する要因

石炭の低温酸化に寄与する要因としては、表 0.2 に示すように石炭の質(酸素含有率, H/C 原子比, 揮発分量), 硫黄分, 灰分量, 含水率, 粒径, 細孔表面積といった石炭の性状によるものと、温度、酸素分圧、空気中の湿度といった環境によるものが挙げられている。石炭の低温酸化は、気固反応であり、石炭の外表面および細孔表面で反応が起こるといわれており、石炭の細孔表面積や粒子径が酸化速度に影響を及ぼすことは明らかである。また、酸素分圧や温度の上昇による酸化速度の促進も納得できるものである。石炭の質の影響は一般的に言われている傾向であり、質が低いと低温酸化性が高く、質が高いと低温酸化性は低くなる。これは漠然とした傾向であり、具体的に何が影響しているかはいまだに解明されていない。灰分の触媒効果については細かく検討されており、Zhang ら^[25, 26]はオーストラリア産褐炭と種々の金属塩を混合し、その低温酸化性を評価している。その結果、 FeS_2 を混ぜることで著しい酸化速度の促進が見られたと報告している。また、

酢酸のような有機酸をアニオンとして用いると酸化速度が促進され、塩化物イオンのような無機イオンをアニオンとして用いると低温酸化性が抑制されるといった傾向や石炭のガス化反応の触媒として知られるカリウムやナトリウムをカチオンに用いても低温酸化性が促進されるといったことを見出している。

また、石炭中ないし空気中の水は触媒作用を示したり、石炭と反応すると言われている。Moxon ら^[27]は水存在下での石炭の酸化では石炭に吸着した水が石炭—水—酸素結合を形成することで石炭上への酸素の吸着を促進すると報告している。Clemens ら^[28]は含水率が 50 %以下の低品位炭の酸化速度を測定し、含水率 6 wt%程度で酸化速度が最大になると報告している。この含水率において、水は一層のみで石炭と強く吸着しており、完全に水がない状態よりもラジカルが安定して存在できるために酸化が促進され、それ以上に水があると水の層が酸素の拡散を阻害し、酸化が抑制されるためであると考察している。一方、Petit^[29,30]は、瀝青炭を 150 °C で酸化させ、途中で H₂O を雰囲気ガスに添加し、酸化挙動の変化を観察した。その結果、水の添加により、反応速度が増加し、CO₂ が多く生成するようになったと報告している。これについて酸化された石炭の含酸素官能基と水が反応し、CO₂ を生成する可能性を述べている。このように、石炭の低温酸化に対する水の影響は促進効果や抑制効果だけでなく、反応物としての可能性も報告されており、低温酸化性に対する影響も明確には明らかにはなっていない。また、一つ一つの要因は詳しく検討されているが、それらの要因の寄与の大小は明らかにされていない。

0.3. 石炭の低温酸化性の評価に関する総論

石炭の低温酸化の評価には様々な手法が用いられている。また、低温酸化速度の解析も種々の手法が適用されている。ここでは、低温酸化性の評価法を述べたうえで、速度解析の手法について紹介する。

0.3.1. 低温酸化性の評価法

石炭の低温酸化性には、 CO_2 の生成速度や酸素消費量、重量変化速度、および発熱速度に基づいた評価が主に用いられている。

CO_2 生成速度や酸素消費量は石炭を充填した反応器をある温度に保ちガスを流通させ、生成ガスあるいは未反応ガスの濃度をガスクロマトグラフより定量し、その濃度の経時変化からガス生成速度や酸素消費速度が導出される。

重量変化には、反応前後での重量増加を測ることで酸素吸着量を求めるもの^[31]と、熱重量分析(TGA)により、試料の酸化過程における重量変化(TG)および重量変化速度(DTG)を測定するものがある。反応前後の重量変化を測定する場合には、多量の石炭を用いることができるが、短い時間間隔での重量変化を測定するのは難しいとされる。一方、TGA を用いると、少量の石炭しか使用できないが、経時変化の測定は容易である。TGA は Smith ら^[32]、Benfell ら^[33]、Mahidin ら^[34]、Moon ら^[35]の研究で用いられ、重量減少が始まった温度、重量減少速度が最大となる温度や試料重量が半減したときの温度が用いられている。Smith らは炭素含有率と重量が半減する温度との間に強い正の相関があることを報告し、Benfell らは7種類の亜瀝青炭を用いて、最大重量減少速度と揮発分の相関を検討し、揮発分が 20 wt%のときに最も速度が小さくなることを報告している。重量変化は固体への酸素吸着による重量増加とガス生成による重量減少があり、それらの区別がつかないといった問題があげられる。また、100 °C 以下では吸着水の蒸発による重量変化もあり、酸化の反応速度解析は 100 °C 以上で行うか、乾燥炭を用いる必要がある。

発熱挙動の測定には、熱量計(DTA, DSC)を用いた発熱速度の測定や、断熱反応器を用いた温度上昇の測定が挙げられる。熱量計を用いた測定では、等温過程^[36, 37]や昇温過程^[38, 39]における発熱速度を測定する。得られた発熱量の大小から低温酸化性の評価や速度解析がされる。Kaji ら^[36]は、亜瀝青炭から無煙炭までの石炭に対して、25 °C および 65 °C での酸素吸着による発熱を DSC で測定し、亜瀝青炭の発熱速度が瀝青炭や無

煙炭よりも大きく、瀝青炭以上では発熱速度が原料によらないことを見出し、また、発熱速度の速度解析を行っている。Clemens ら^[37]は褐炭から瀝青炭までの乾燥炭の発熱速度を DTA で測定し、低品位炭の発熱速度が大きいことを報告している。Zhao ら^[38]は、昇温過程での発熱速度を測定し、TGA の解析で用いられるような、発熱速度が最大となる温度、発熱量が正となる温度を用いて、低温酸化性を評価している。さらに、昇温速度を変えた測定を行い、発熱速度に及ぼす影響を検討している。

断熱反応器を用いた低温酸化性の評価法は Bowes ら^[40]によって提案された Basket method や、Wire basket method^[41, 42], Chen's method^[43]と呼ばれる手法がある。これらの手法では図 0. 9^[43]に示すように特定の形のバスケットに仕込んだ石炭に複数本の熱電対を挿入し、オーブンの中に入れ、空気を流しながら設定した温度まで昇温し、図 0. 10 のようにバスケット中心の温度(T_1)および、バスケット中心から同じ距離だけ離れた 2 点の温度(T_2 , T_3)の 3 点を測ることで石炭の分布と経時変化を測定し、石炭が発火し急激な温度上昇が生じないかを判定するものである。オーブンの設定温度を変えて同様の実験を繰り返し、石炭が発火しない温度の上限のオーブン温度(Critical ambient temperature, T_{crit})を求め、これを用いて石炭の酸化性を評価する。Bowes らは、活性炭の酸化性を、Zhang ら

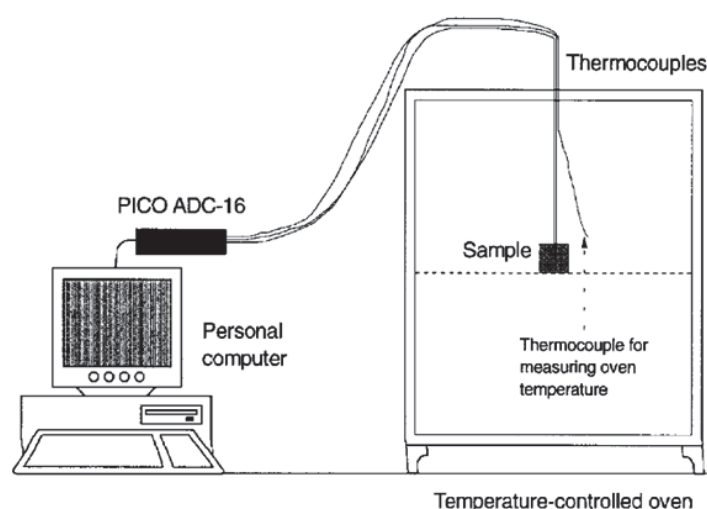


図 0. 9. Basket method の装置概略^[43]

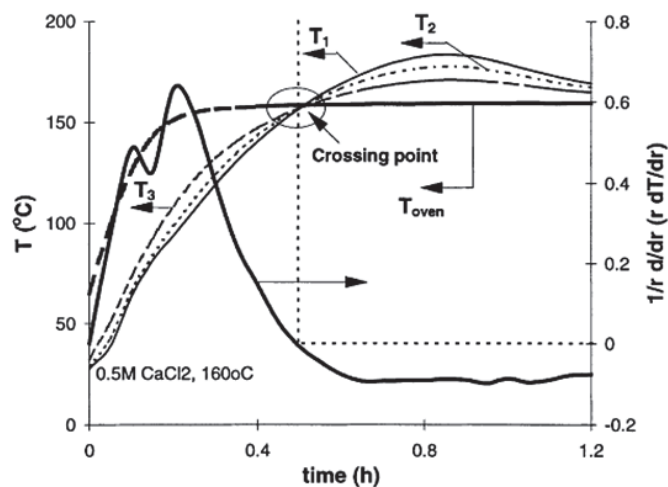


図 0.10. Basket method の測定結果例^[42]

^[25, 26]は褐炭に金属塩を混合し、金属塩の触媒効果を、Fei ら^[44]は種々の条件で機械的熱圧搾(Mechanical thermal expression)処理を施して褐炭中の含水率を変化させ、含水率の影響をそれぞれ測定している。また、この手法は次節に述べる transit heat balance を用いた速度解析にも利用される。

0.3.2. 速度解析手法

低温酸化速度の解析としては酸素吸着量やガス生成速度の定式化が行われており、石炭の温度上昇を計算するために発熱速度の定式化も行われている。

酸素吸着速度は石炭の未反応率に対して 0 次ないし 1 次であると仮定した式(0.1 式および 0.2 式)や Elovich 式(0.3 式)によって表現されるものが多い。Elovich 式は、固体表面におけるガスの吸着速度の表現に用いられる経験式である。

$$-r_{O_2} = k' g(C_{O_2}) = k \quad (0.1)$$

$$-r_{O_2} = k' g(C_{O_2})(1 - X) = k(1 - X) \quad (0.2)$$

$$-r_{O_2} = \frac{dq_{O_2}}{dt} = a \exp(-\alpha q_{O_2}) \quad (0.3)$$

表 0.3. 低温酸化の測定例と活性化エネルギー

研究グループ	測定手法	試料	反応速度式	測定温度域 [°C]	活性化エネルギー [kJ/mol]
Mahidin <i>et al.</i> ^[50]	TGA	褐炭, 改質炭	$-r_{O_2} = k_0 e^{-E/RT} C_{O_2}$	45 ~ 83	8.9 ~ 40.9
Smith <i>et al.</i> ^[32]	TGA	褐炭~瀝青炭	$-r_{coal} = k_0 e^{-E/RT} (1-X)$	125 ~ 350	53 ~ 290
Nordon <i>et al.</i> ^[45]	GC(O ₂ 濃度)	褐炭, 熱分解炭	Elovich式	45 ~ 83	63.9 ~ 69.0
Wang <i>et al.</i> ^[51]	GC(CO ₂ , CO)	瀝青炭	$-r_{O_2} = k_0 e^{-E/RT}$	60 ~ 90	62.3 ~ 70.1
Kaji <i>et al.</i> ^[36]	(1) GC(O ₂ 濃度) (2) DSC	亜瀝青炭~無煙炭	Elovich式	40 ~ 160	(1) 51.1 ~ 54.0 (2) 48.5 ~ 50.3
Sujanti <i>et al.</i> ^[52]	Wire basket method	褐炭	$-r_{coal} = k_0 e^{-E/RT}$	118 ~ 165	94.7 ~ 111.3
Zhang <i>et al.</i> ^[42]	Wire basket method	褐炭, 金属塩混合炭	$-r_{coal} = k_0 e^{-E/RT}$	120 ~ 170	102.8 ~ 125.1

(0. 1)式, (0. 2)式において, k' は真の反応速度定数で $g(C_{O_2})$ は酸素濃度依存性を表す関数である. 酸素分圧一定条件下で実験したものでは, みかけの反応速度定数 k による表現となる. (0. 3)式において a は酸素吸着の初期速度, α は定数, q_{O_2} は酸素吸着量である. この式は多くの実験^[31, 45, 46]に対して適用されている. Allardice^[31]によると α は温度には依存しないが酸素分圧の増加に対して減少し, a は温度に依存するが酸素分圧にはおおむね依存しないといった特徴を報告している. Ismail^[46]らは種々の質の石炭から調製した熱分解炭の酸化速度を解析したが, a や α と石炭の質との間に相関は認められなかった. また, Elovich 式は, 反応律速のときだけでなく拡散律速における速度も同じ式形を用いて表現できるといった報告もある^[47].

酸素濃度依存性は酸素濃度の n 乗に比例するといった仮定が主に用いられ, Wang ら^[48]によると, おおむね酸素濃度の 0 ~ 1 乗に比例する.

このほかにも, 酸化がある程度進行すると, より小さな細孔で反応が起こるようになり, 反応律速から拡散律速に変わるとして拡散律速条件下で速度解析を行った報告もある^[48]. また, 石炭の酸化機構が 2 通りあるという考えに基づき, Krishnaswamy ら^[11, 12]や Karsner

ら^[48]は以下のような速度式を提案している.

$$r_{O_2} = -k_1 f_a C_{O_2} + \phi \frac{\partial f_a}{\partial t} \quad (0.4)$$

右辺 1 項目はガスが生成する反応速度を, 2 項目は酸素吸着の反応速度を表しており, k_1 はガス生成反応の単位体積当たりの反応速度定数, f_a は石炭表面にある活性サイトのうちガス生成反応が起こるサイトの割合, C_{O_2} は気相酸素濃度, ϕ は単位体積あたりに吸着できる酸素の総モル数である.

発熱速度は酸素消費速度と反応エンタルピーの積で表すことができるため, 酸素消費速度と同様の解析が行われる. このとき, (0.1)式 ~ (0.3)式の反応速度定数および酸素吸着初期速度にあたる値は, それらと反応エンタルピーとの積の形になって求められる. Ismail らは TGA による酸化速度と DSC による発熱速度をそれぞれ Elovich 式で定式化し, 酸素吸着初期速度と発熱初期速度との間にはおおむね相関があるが, 定数項である α には相関がみられなかったと報告している. また, Zhao ら^[38]は異なる重量での発熱速度の比から酸化速度は酸素濃度の 1.67 乗に比例すると報告している.

また, basket method を用いた場合には, Transit heat balance と呼ばれる熱収支式を用いて発熱速度が計算される.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + Q \rho k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (0.5)$$

ある程度積層された石炭を昇温しながら酸化させると, 図 0.10 に示したように, はじめは外部からの伝熱により石炭の外側が高温になる($T_2, T_3 > T_1$)が, 反応が内部で起こるにつれて, 石炭内部のほうが高温になる($T_1 > T_2, T_3$). この間に石炭内部の温度分布がなくなる点が存在する. この温度は crossing point temperature (T_p)と呼ばれ, 伝熱がなくなるので(0.5)式は次のように書き換えることができる.

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{T=T_p} = Q k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_p}\right) \quad (0.6)$$

T_p はオーブンの設定温度によって変化するので、種々のオーブンの設定温度に対して得られた T_p とそのときの石炭の温度変化速度から発熱速度の速度定数を計算できるようになる。

各速度パラメーターの温度依存性は Arrhenius 型を仮定しており、ほとんどの解析で活性化エネルギーが求められている。種々の方法により得られた活性化エネルギーを表 0.3 にまとめる。石炭の種類および用いた式の形によって値が異なるが、活性化エネルギーはおおむね 100 kJ/mol 以下であった。また、Basket method による活性化エネルギーは他の手法よりやや大きくなる傾向がうかがえる。

前節で述べたように、石炭の低温酸化は複合反応であり、起こる反応も逐次的に変わると考えられる。しかしながら、ほとんどの速度解析が、単一反応を仮定しており、反応機構に基づいた速度解析となっていない。活性化エネルギーなどの速度パラメーターも反応の進行によって変化すると考えられるが、反応率による速度パラメーターの変化に関する研究はほとんどされておらず、Yip ら^[53]が反応の進行に伴い活性化エネルギーおよび頻度因子が増加すると報告している程度である。

0.4. 本研究の目的と内容

これまで述べてきたように、低品位炭の有効利用において自然発火性の抑制は必要不可欠である。石炭の低温酸化機構に関する研究における課題として、低温酸化機構の全貌が明らかになっていない点、低温酸化機構と自然発火との関係が明確ではない点が挙げられる。それらの解決法として、種々の測定による包括的な低温酸化機構の解明、低温酸化挙動の定量的な把握による自然発火機構の解明が考えられる。また、自然発火抑制法を開発するには自然発火の要因を明らかにすることが重要であるが、指摘されている種々の要因の大小関係は明らかとなっていない点、自然発火の予測には石炭酸化の反応速度解析が不可欠であるがほとんどが単一反応を仮定しており、低温酸化機構に

に基づいた反応速度解析はされていない点も解決されるべき問題である。自然発火性に寄与する要因の大小関係を把握するためには自然発火で主に起こる反応を明らかにすることで、低温酸化機構に基づいた反応速度解析としては、反応の進行に伴う速度パラメーターの変化を表現できるような反応速度解析を行うことで解決できると考えられる。

本論文では、石炭の低温酸化挙動を詳細に観察することで低温酸化機構の解明を試みた。得られた低温酸化機構と自然発火との関係を定量的に明らかにしたうえで、自然発火抑制法について検討を行った。また、低温酸化の反応速度解析を行い、反応の進行に伴う速度パラメーターの変化を求め、低温酸化挙動の数値シミュレーションを行った。

第1章では、低品位炭2種類と高品位炭1種類の3種類の石炭について、固体の構造変化、生成ガス、重量変化、発熱速度を測定することで低温酸化挙動を詳細に観察した。また、低温酸化機構と反応初期における元素収支、発熱量をもとに低温酸化機構と自然発火性の関連性について検討した。

第2章では、褐炭に対して、熱分解処理および三浦らによって開発された溶剤処理^[54, 55]を施し、処理炭の生成ガス、重量変化、発熱速度を測定し、低温酸化挙動を観察した。また、それぞれの処理炭と原炭との低温酸化挙動の違いを処理中の構造変化から説明を試み、低温酸化性に寄与する要因について検討した。

第3章では、前章で石炭の低温酸化性の抑制に有効である可能性が示された溶剤処理に着目し、種々の低品位炭素資源に対して溶剤処理法の適用可能性を検討するとともに、得られた処理試料の性状を調べ、溶剤処理が自然発火抑制処理としてだけでなく脱水・改質も同時に実現できる、図0.1中のLevel2に相当する処理であるかを検討した。

第4章では、3種類の石炭について低温酸化の反応速度解析を行った。低温酸化は複合反応であるから、並列一次反応モデル(Distributed Activation Energy Model, DAEM)^[56, 57]の適用を試みた。まず、DAEM法の適用可能性を検討し、石炭酸化が56個の反応で表現できるものとして各反応の反応速度パラメーターを導出し、反応の進行に伴う速度パ

ラメーターの変化, 原炭の違いによる速度パラメーターの違いを検討した. また, 得られたパラメーターを用い, 断熱条件を仮定し, 石炭発火の数値シミュレーションを行った.

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁「2013 年 エネルギー白書」
- [2] BP Statistic. “Statistical Review of World Energy June 2013.”
- [3] World Energy Council. “Survey of Energy Resources 2010.”
- [4] Hüttinger, J. K., Michenfelder, A. W., Molecular structure of brown coal, *Fuel*, **1987**, 66, 1164–1165.
- [5] Kumagai, H., Chiba, T., Nakamura, K., Change in physical and chemical characteristics of brown coal along with progress of moisture release, *Preprints of Papers – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **1999**, 44, 633–637.
- [6] Salmon, E., Behar, F., Lorant, F., Hatcher, P. G., Marquaire, P. M., Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balance and structure evolution of coalified wood from the Morwell brown coal seam. *Organic Geochemistry*, **2009**, 40(4), 500–509.
- [7] Shinn, J. H., From coal to single stage and two-stage products: a reactive model coal structure, *Fuel*, **1984**, 63, 1187–1196.
- [8] 宮川 一郎, 山田 穰, 稲葉 治郎左衛門「石炭の自燃性に関する研究」燃料協会誌 **1929**, 8, 776–800, 883–910.
- [9] Grossman, S. L., Davidi, S., Cohen, H., Emission of toxic and fire hazardous gases from open air coal stockpiles, *Fuel*, **1994**, 73, 1184–1188.
- [10] Kaji, R., Hishinuma, Y., Nakamura, Y., Low temperature oxidation of coal. Effects of pore structure and coal composition, *Fuel*, **1985**, 64, 297–302.

- [11] Krishnaswamy, S. K., Bhat, S., Gunn, R. D., Agarwal, P. K., Low-temperature oxidation of coal. 1. A single-particle reaction – diffusion model, *Fuel*, **1996**, 75, 333–343.
- [12] Krishnaswamy, S. K., Bhat, S., Gunn, R. D., Agarwal, P. K., Low-temperature oxidation of coal. 2. An experimental and modelling investigation using a fixed-bed isothermal flow reactor, *Fuel*, **1996**, 75, 344–352.
- [13] Kelemen, S. R., Freund, H., Oxidation kinetics of Wyoming Powder River Basin coal in O₂ between 295 and 398 K, *Energy & Fuels*, **1990**, 4, 165–171.
- [14] Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Examination of CO₂, CO, and H₂O formation during low-temperature oxidation of a bituminous coal, *Energy & Fuels*, **2002**, 16, 586–592.
- [15] Swann, P. D., Evans, D. G., Low-temperature oxidation of brown coal. 3. Reaction with molecular oxygen at temperatures close to ambient, *Fuel*, **1979**, 58, 276–280.
- [16] Liotta, R., Brons, G., Isaacs, J., Oxidative weathering of Illinois No.6 coal, *Fuel*, **1983**, 62, 781–791.
- [17] Calemme, V., Rausa, R., Margarit, R., Girardi, E., FT-i. r. study of coal oxidation at low temperature, *Fuel*, **1988**, 67, 764–770.
- [18] Yürüm, Y., Altuntaş, N., Air oxidation of Beypazari lignite at 50 °C, 100 °C and 150 °C, *Fuel*, **1998**, 77, 1809–1814.
- [19] Genther, J. S., Kinetic study of the oxidation of Illinois No. 6 coal at low temperatures, *Fuel*, **1987**, 66, 1091–1096.
- [20] Worasuwanarak, N., Nakagawa, H., Miura, K., Effect of pre-oxidation at low temperature on the carbonization behavior of coal, *Fuel*, **2002**, 81, 1477–1484.
- [21] Wang, D., Zhong, X., Gu, J., Qi, X., Changes in active functional groups during low-temperature oxidation of coal, *Mining Science and Technology (China)*, **2010**, 20,

35–40.

- [22] Dack, S. W., Hobday, M. D., Smith, T. D., Pilbrow, J. R., Free-radical involvement in the drying and oxidation of Victorian brown coal, *Fuel*, **1984**, 63, 39–42.
- [23] Jones, R. E., Townend, D. T. A., The oxidation of coal, *Journal of the Society of Chemical Industry*, **1949**, 68, 197–201.
- [24] Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling, *Progress in Energy and Combustion Science*, **2003**, 29, 487–513.
- [25] Zhang, D. K., Sujanti, W., A laboratory study of spontaneous combustion of coal: the influence of inorganic matter and reactor size, *Fuel*, **1999**, 78, 549–556.
- [26] Watanabe, W. S., Zhang, D. K., The effect of inherent and added inorganic matter on low-temperature oxidation reaction of coal, *Fuel Processing Technology*, **2001**, 74, 145–160.
- [27] Moxon, N. T., Richardson, S., B., Development of calorimeter to measure the self-heating characteristics of coal, *Coal Preparation*, **1985**, 2, 79–90.
- [28] Clemens, A. H., Matheson, T. W., The role of moisture in the self-heating of low-rank coals, *Fuel*, **1996**, 75, 891–895.
- [29] Petit, J. C., A comprehensive study of the water vapour/coal system: application to the role of water in the weathering of coal, *Fuel*, **1991**, 70, 1053–1058.
- [30] Petit, J. C., New insight on the chemical role of water vapour in the aging of activated carbon, *Carbon*, **1993**, 31, 821–825.
- [31] Allardice, D. J., The adsorption of oxygen on brown coal char, *Carbon*, **1966**, 4, 255–262.
- [32] Smith, S. E., Neavel, R. C., Hippo, E. J., Miller, R. N., DTGA combustion of coals in the Exxon coal library, *Fuel*, **1981**, 60, 458–462.

- [33] Benfell, K. E., Beamish, B. B., Rodgers, K. A., Thermogravimetric analytical procedures for characterizing New Zealand and Eastern Australian coals, *Thermochemica Acta*, **1996**, 286, 67–74.
- [34] Mahidin, Ogaki, Y., Usui, H., Okuma, O., The advantage of vacuum-treatment in the thermal upgrading of low-rank coals on the improvement of dewatering and devolatilization, *Fuel Processing Technology*, **2003**, 84, 147–160.
- [35] Moon, C., Sung, Y., Ahn, S., Kim, T., Choi, G., Kim, D., Thermochemical and combustion behaviors of coals of different ranks and their blends for pulverized-coal combustion, *Applied Thermal Engineering*, **2013**, 54, 111–119.
- [36] Kaji, R., Hishinuma, Y., Nakamura, Y., Low temperature oxidation of coals – a calorimetric study, *Fuel*, **1987**, 66, 154–157.
- [37] Clemens, A. H., Matheson, T. W., Rodgers, D. E., Low temperature oxidation study of dried New Zealand coals, *Fuel*, **1991**, 70, 215–221.
- [38] Zhao, X., Wang, Q., Xiao, H., Mao, Z., Chen, P., Sun, J., Prediction of coal stockpile autoignition delay time using micro-calorimeter technique, *Fuel Processing Technology*, **2013**, 110, 86–93.
- [39] Li, X. R., Koseki, H., Iwata, Y., A study on spontaneous ignition of bituminous coal, *Thermal Science*, **2009**, 13, 105–112.
- [40] Bowes, P. C., Cameron, A., Self-heating and ignition of chemically activated carbon, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, **1971**, 21, 244–250.
- [41] Carras, J. N., Young, B. C., Self-heating of coal and related materials: models, application and test method, *Progress in Energy and Combustion Science*, **1994**, 20, 1–15.
- [42] Zhang, D. K., Sujanti, W., The effect of exchangeable cations on low temperature oxidation and self-ignition of a Victorian brown coal, *Fuel*, **1999**, 79, 1217–1224.

- [43] Chen, X. D., Chong, L. V., Several important issues related to the crossing-point temperature (CPT) method for measuring self-ignition kinetics of combustible solids, *Process Safety and Environmental Protection*, **1998**, 76, 90–93.
- [44] Fei, Y., Aziz, A. A., Nasir, S., Jackson, W. R., Marshall, M., Hulston, J., Chaffee, A. L., The spontaneous combustion behavior of some low rank coals and a range of dried products, *Fuel*, **2009**, 88, 1650–1655.
- [45] Nordon, P., Young, B. C., Bainbridge, N. W., The rate of oxidation of char and coal in relation to their tendency to self-heat, *Fuel*, **1979**, 58, 443–449.
- [46] Ismail, I. M. K., Walker, P. L., D. s. c. and TGA measurements of O₂ interaction with coal chars, *Fuel*, **1989**, 68, 1456–1460.
- [47] Harris, J. A., Evans, D. G., Low-temperature oxidation of brown coal. 2. Elovich adsorption kinetics and porous materials, *Fuel*, **1975**, 54, 276–278.
- [48] Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Experimental study on low-temperature oxidation of an Australian coal, *Energy & Fuels*, **1999**, 13, 1173–1179.
- [49] Karsner, G. G., Perlmutter, D. D., Model for coal oxidation kinetics. 1. Reaction under chemical control, *Fuel*, **1982**, 61, 29–34.
- [50] Mahidin, Ogaki, Y., Nakata, Y., Usui, H., Improvement of devolatilization and control of low-temperature oxidation by vacuum drying and tar coating treatments of low rank coal, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2003**, 36, 769–775.
- [51] Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Pathways for production of CO₂ and CO in low-temperature oxidation of coal, *Energy & Fuels*, **2003**, 17, 150–158.
- [52] Sujanti, W., Zhang, D. K., Chen, X., D., Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods, *Combustion and Flame*, **1999**, 117, 646–651.

- [53] Yip, K., Ng, E., Li, C. Z., Hayashi, J., Wu, H., A mechanistic study on kinetic compensation effect during low-temperature oxidation of coal chars, *Proceedings of the Combustion Institute*, **2011**, 33, 1755–1762.
- [54] Miura, K., Hasegawa, Y., Ashida, R., Upgrading of brown coal using solvent extraction at high temperature, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, **2009**, 54–2, 870–871.
- [55] Li, X., Hasegawa, Y., Morimoto, M., Ashida, R., Miura, K., Conversion of low-rank coals into upgraded coals and extracts having similar chemical and physical properties using degradative solvent extraction, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, **2010**, 55–2, 212–214.
- [56] Miura, K., A New and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation model from three sets of experimental data, *Energy & Fuels*, **1995**, 9, 302–307.
- [57] Miura, K., Maki, T., A new and simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation model, *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 864–869.

第1章 石炭の低温酸化機構の解明

1.1. 緒言

石炭の自然発火機構を把握するうえで、石炭の低温酸化挙動を詳細に明らかにすることが重要となる。すなわち、低温酸化時の重量変化や固体生成物の構造変化、生成ガスを同一条件で測定することによる包括的な反応機構の解明が必要である。しかし、室温程度では反応速度が非常に小さく、それらの変化を精度よく測定することは困難である。そこで、石炭を室温程度で保持せず昇温することで、反応速度を高くすれば、それぞれの変化を十分精度よく観察できるようになると考えられる。また、その場測定することにより、反応の進行に伴う、変化を観察できると考えられる。

また、自然発火過程では、反応によって生じた熱が石炭の温度を上昇させ、反応をさらに加速していくため、自然発火性の議論では低温での酸化性だけでなく発熱速度も重要となる。

本章では、3種類の石炭の重量変化、ガス生成速度、発熱速度および固体生成物中の官能基量の変化を一定速度で昇温しながらその場測定することで低温酸化挙動の把握を試みた。また、反応初期での酸素消費量および発熱量から、低温酸化機構と自然発火性との関係を検討し、自然発火に寄与を及ぼす反応を考察し、自然発火抑制法として求められる処理について検討した。

1.2. 実験

試料として、豪州産褐炭である Loy Yang 炭(LY 炭)、米国産亜瀝青炭である Powder River Basin 炭(PRB 炭)、米国産瀝青炭である Alabama 炭(AL 炭)を用いた。いずれの石炭もメノウ製乳鉢を用いて 0.2 mm 以下に粉砕したものを使用した。試料の性状を表 1.1

に示す. 本研究では石炭は酸化実験の前に完全に脱水し, 絶乾条件で酸化実験を行った.

表 1.1. 使用した石炭の性状

Sample	Elemental composition [wt% d. a. f.]				Atomic ratio [-]		Proximate analysis [wt% d. b.]			Moisture [wt% a. r.]
	C	H	N	O (diff)	H/C	O/C	VM	FC	Ash	
Loy Yang (LY)	68.2	4.6	0.6	26.5	0.80	0.29	48.1	50.2	1.7	54.1
Powder River Basin (PRB)	73.2	5.0	1.0	20.7	0.81	0.21	38.9	58.0	3.1	17.7
Alabama (AL)	81.4	5.7	1.6	11.3	0.83	0.10	40.4	55.9	3.8	1.6

(d. a. f. = dry ash free (無灰無水基準), d. b. = dry basis (乾燥基準), a. r. = as received (到着基準))

1.2.1. 重量変化およびガス生成速度

石炭の重量変化およびガス生成速度は図 1.1 に示すようなマイクロガスクロマトグラフ (Varian, CP-4900)を直結した熱天秤(Shimadzu, TGA-50)を用いて同時に測定した. これらを同時に測定することで, 物質収支および元素収支をとることができる. 試料への反応熱の蓄熱を避けるため, 試料量は約 2 mg-d a. f.とした. 試料を熱天秤に入れ, ヘリウム雰

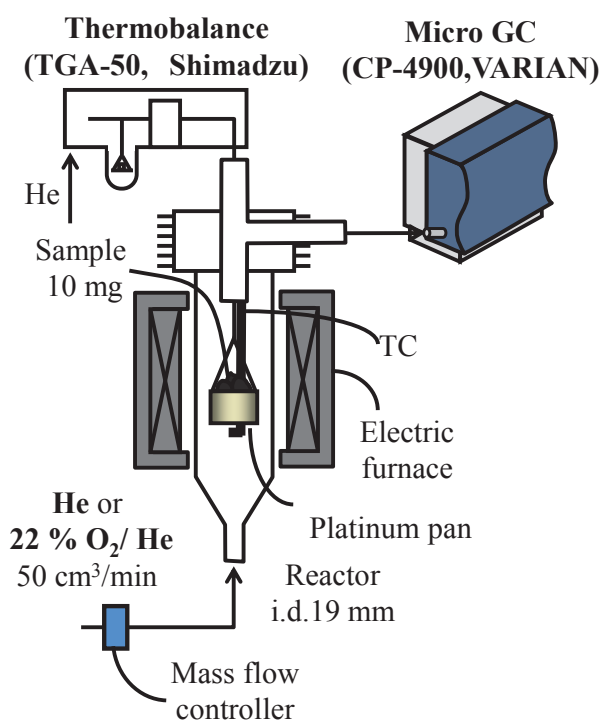


図 1.1. TG および GC の装置概略図

雰囲気下, 110 °C で 30 分保持することで試料中の水分を除去した. その後, 40 °C まで冷却し, 温度が安定したところで雰囲気ガスをヘリウムから模擬空気(22 % O₂/He)雰囲気に切り替え, 5 K/min で昇温し, 1 秒間隔で石炭の重量を測定した. 熱天秤に供給するガスの流量は 50 cm³/min とした.

生成したガスはマイクロガスクロマトグラフで 110 秒おきに測定した. カラムは MS-5A および PPQ を用い, H₂, CH₄, CO, CO₂ および H₂O の 5 種類のガスを定量した. H₂O はシュウ酸カルシウム一水和物の熱分解実験により得られた H₂O の CO₂ に対する相対感度を用いて定量した.

1.2.2. 発熱速度

発熱速度は示差走査熱量計(Differential scanning calorimeter, DSC; Shimadzu, DSC-60)を用いて測定した. 試料は熱天秤を用いヘリウム雰囲気下, 110 °C で 30 分保持することであらかじめ水分を除去した. 乾燥試料約 4 mg-d. a. f.をアルミニウム製のセルに入れ, 画鋸で 10 数個穴を開けたアルミニウム製のふたをのせ, クリンパーでクリンプしたものを測定に用いた. ここで, ふたに穴を開けているのは雰囲気ガスが試料と接触できるようにするためである. リファレンスには空のセルを用い, 模擬空気を 50 cm³/min で流しながら 40 °C から 450 °C まで 5 K/min で昇温し, 1 秒間隔で温度差を測定し熱流束に換算した. あらかじめ測定したインジウムの融解挙動から, 温度を校正し, 熱流束を発熱速度に換算した.

1.2.3. 石炭中の官能基量変化

石炭中の官能基量は赤外分光計(FT-IR; Jeol, JIR-WINSPEC50)を用いて測定した. この赤外分光計には顕微鏡とホットステージが据え付けられており, 昇温過程での官能基

量変化をその場測定することが可能である。試料約 0.5 mg をホットステージ上のサンプルホルダーに高さが均一になるようにのせ、十分な強度が出るようにホットステージの位置と観察範囲の絞りを調整し、模擬空気流通雰囲気のもと 5 K/min で 500 °C まで昇温した。拡散反射スペクトルは 20 °C おきに、温度 1 点あたり 64 回、 4 cm^{-1} の分解能で測定した。得られたスペクトルは Kubelka-Munk 関数を用いて K-M 変換を行った。以降、K-M 変換を施した後のピークを FT-IR スペクトルと呼ぶ。

1. 3. 結果と考察

1. 3. 1. 重量変化, ガス生成速度および発熱速度

LY 炭, PRB 炭および AL 炭の酸化過程における重量変化, ガス生成速度および発熱速度を図 1. 2 ~ 1. 4 にそれぞれ示す。これらの図より, 3 種類の石炭の酸化過程における共通点として, 最初のガス生成物が H_2O であること, 発熱速度は 350 °C 以下と 350 °C 以上でそれぞれピークを有しており, ガスの生成速度が大きいほど発熱速度も大きくなること, 350 °C 以上では多量の CO_2 , H_2O , および CO が生成することがあげられる。

一方, 350 °C 以下では原炭によって異なる酸化挙動が観察された。LY 炭では 100 °C 付近から重量減少がみられた。 H_2O は 120 °C 付近から, CO_2 は 200 °C 付近から, CO は 220 °C 付近からそれぞれ測定された。また, 発熱速度は 150 °C 付近で正の値をとるようになった。PRB 炭は LY 炭と似たような挙動を示したが, 重量変化速度およびガス生成速度が LY 炭よりも小さかった。これは, LY 炭のほうが酸素との反応性が高いことを示唆している。一方, AL 炭は他の 2 種類の石炭と異なり, 100 °C から 300 °C において重量増加がみられた。また, H_2O は 160 °C 付近, CO_2 および CO は 300 °C 付近よりそれぞれ観測され, 他の石炭よりもガス生成速度が小さくなった。

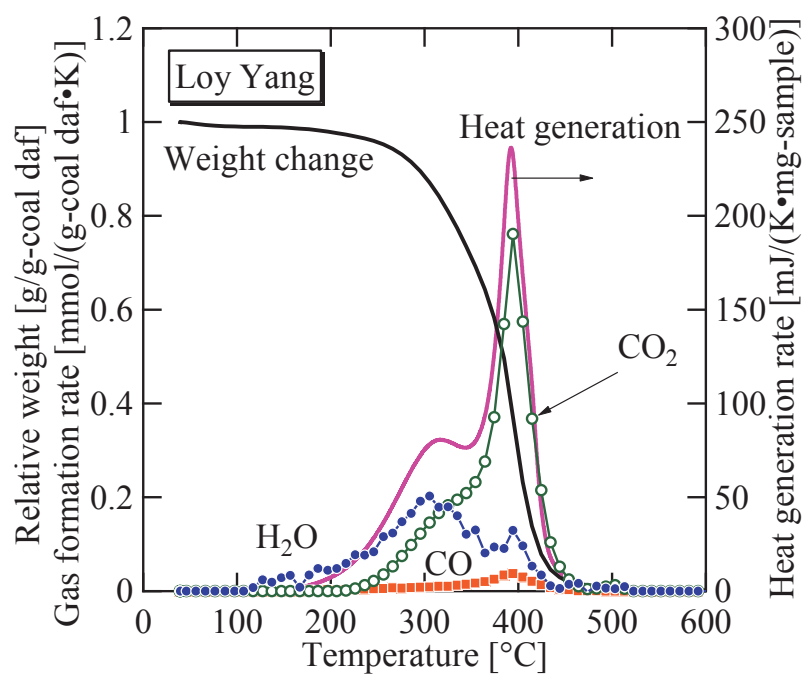


図 1.2. LY 炭の低温酸化挙動

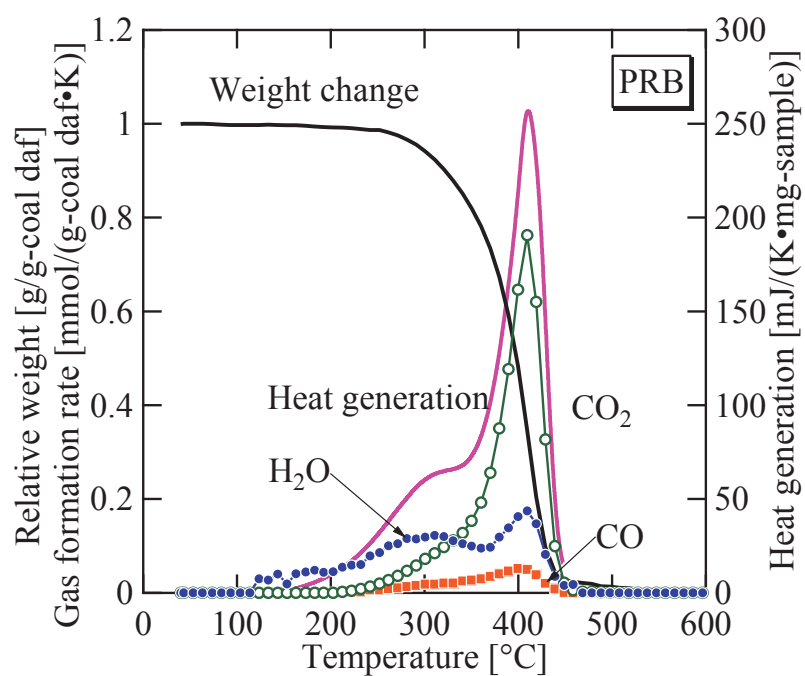


図 1.3. PRB 炭の低温酸化挙動

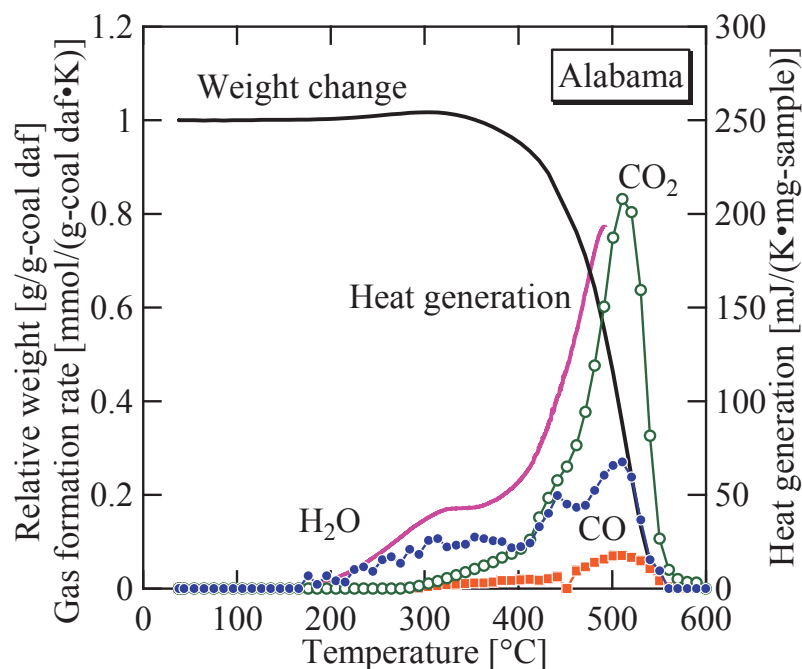


図 1.4. AL 炭の低温酸化挙動

次に、酸化前の元素組成と重量変化速度およびガス生成速度とを用い元素収支をとることで、各温度における固体生成物の元素組成を計算し、酸化開始時の石炭重量を基準とした各温度における酸素含有率 n_O を次式のように計算した。

$$n_O = \frac{\text{ある温度での固体中の酸素重量[g-O]}}{\text{酸化前の石炭重量[g-sample]}} \quad (1.1)$$

つまり、重量変化に関係なく、固体中の酸素重量が減ると、 n_O は小さくなり、酸化開始時の固体中の酸素重量がある温度での固体の酸素重量と等しければ n_O は同じ値となる。300 °C 以下における各試料の固体生成物中の n_O の温度変化を図 1.5 ~ 1.7 に示す。また、 H_2O 生成速度および重量変化も同図中に示した。

LY 炭および PRB 炭では重量減少および H_2O 生成がみられた温度域でも n_O がほぼ一定となった。もし、熱分解によって H_2O が生成したと仮定すると、 H_2O の生成に伴い、酸素含有率は低下する。つまり、LY 炭および PRB 炭では、反応初期において H_2O として固体から除去された酸素の量と同じ量の酸素が吸着した、もしくは、気相の酸素と石炭中の

水素が反応して H_2O が生成したと考えられる。一般的に、石炭の低温酸化の最初の段階は酸素吸着であるといわれている^[1]ことから、前者の反応が生じたと考えられる。

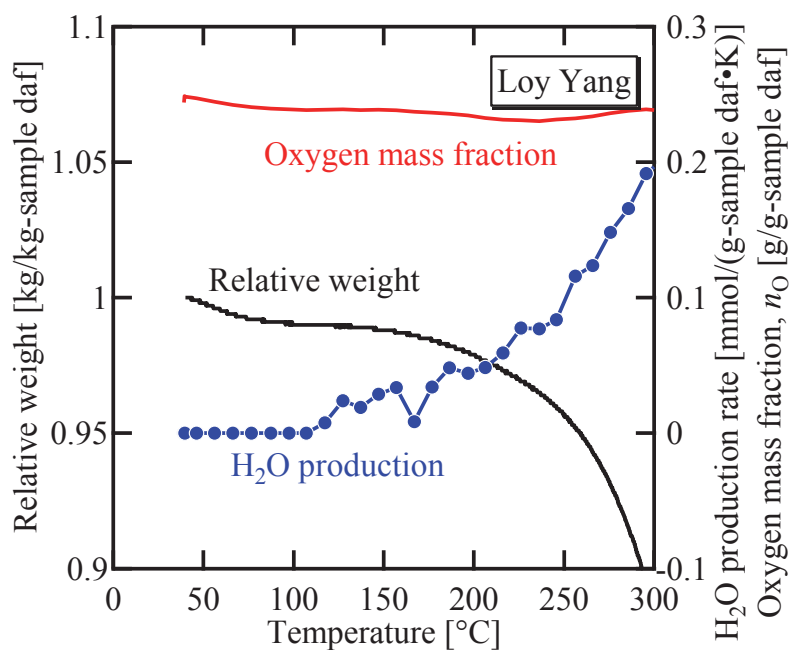


図 1. 5. LY 炭の反応初期における重量変化, H_2O 生成量および固体酸素含有率

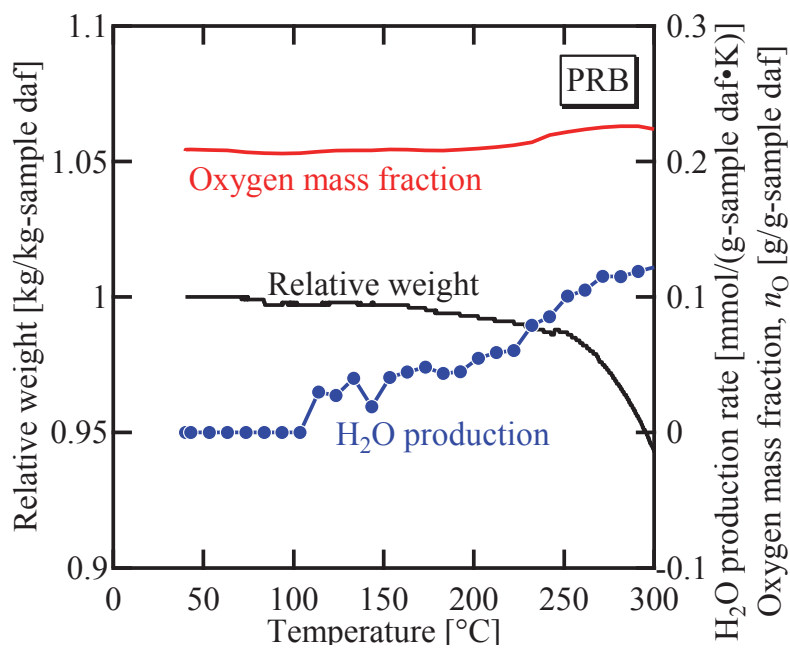


図 1. 6. PRB 炭の反応初期における重量変化, H_2O 生成量および固体酸素含有率

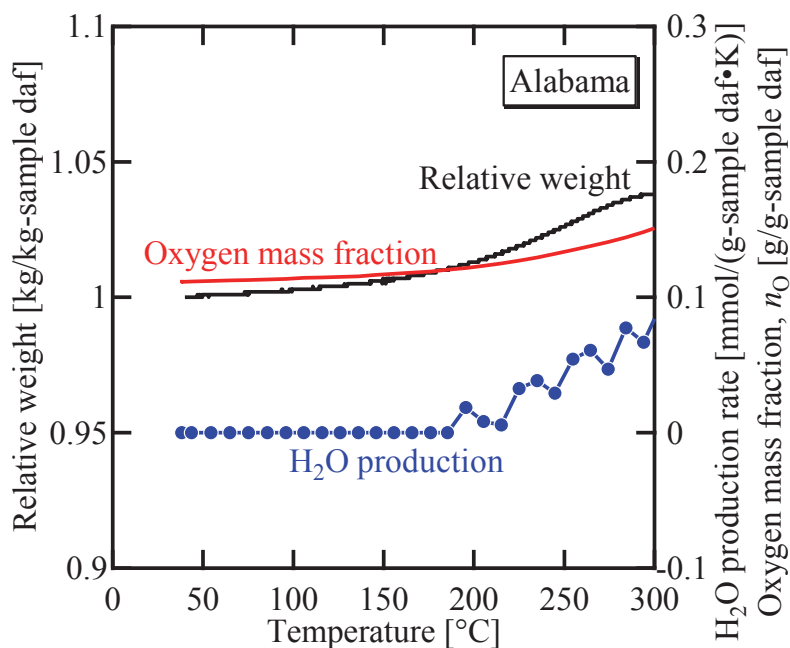


図 1. 7. AL 炭の反応初期における重量変化, H₂O 生成量および固体酸素含有率

一方, AL 炭では重量増加に伴い, n_O が増加していることから, 低温酸化の初期反応は酸素吸着が起こったと考えられる. また, H₂O が生成する温度域でも重量および n_O が増加したことから, AL 炭では H₂O として取り除かれた酸素量以上の酸素が吸着していることがわかる.

1.3.2. 官能基量の変化

酸化過程における FT-IR スペクトルの温度変化を図 1.8 ~ 1.10 に示す. いずれの石炭も温度が上がるにつれて左側の図に示すように 2840 ~ 2920 cm⁻¹ にある脂肪族炭素および 2600 ~ 3600 cm⁻¹ にある水酸基のピークが徐々に小さくなった. 一方, 右側の図では 1700 cm⁻¹ 付近のカルボキシル基, 1760 cm⁻¹ 付近のエステル基および 1850 cm⁻¹ 付近の酸無水物に対応するピークの増減が顕著に見られた. まず, 220 °C 以下においてカルボ

キシル基のピークが増加し、次に、220 °C ~ 260 °C においてエステル基のピークが増加した。その後、260 °C ~ 300 °C において酸無水物のピークが増加した。最終的にはすべてのピークが減少し、360 °C 以降ではすべてのピークが見られなくなった。

より詳細な官能基量の変化をみるため、これらのスペクトルをカーブフィッティングにより、2000 ~ 4000 cm^{-1} は表 1.2 に示す 10 個のピークに、1500 ~ 2000 cm^{-1} は表 1.3 に示す 10 個のピークにそれぞれ分割した^[2, 3]。それぞれのピーク面積を計算することで、官能基量の温度変化を求めた。それぞれの官能基量の温度変化を図 1.11 ~ 1.13 に示す。いずれの石炭も反応の進行に伴い、脂肪族および芳香族の C-H 結合が徐々に減少した。FT-IR においては、結合ごとでピークの強度が異なるため、結合間のピーク面積の比と実際の結合の量の比とは必ずしも一致しない。しかし、石炭中には多くの芳香族炭素が存在するがその多くが C-C 結合であり、芳香族の C-H 結合は脂肪族の C-H 結合より少ない。さらに、1610 cm^{-1} 付近の芳香環の C-C 結合に対応するピークはあまり減っていないことから、低温酸化においては芳香族の C-H よりも多くの脂肪族の C-H が反応したと考えられ、芳香環が開裂するような反応はほとんど起こっていないと考えられる。また、含酸素官能基では、まずカルボキシル基が増加し、次にカルボキシル基の減少とともにエステル基の増加がみられた。その後、エステル基が減少し、酸無水物が増加し、最終的にはすべての官能基量が減少した。それぞれの変化が起こる温度は、石炭により若干の違いがみられ、カルボキシル基は、LY 炭では 200 °C 付近で、PRB 炭および AL 炭では 240 °C 付近で最大となった。エステル基ではいずれの石炭も 260 °C 付近で、酸無水物は LY 炭および PRB 炭では 300 °C 付近で、AL 炭では 340 °C 付近でそれぞれ最大となった。

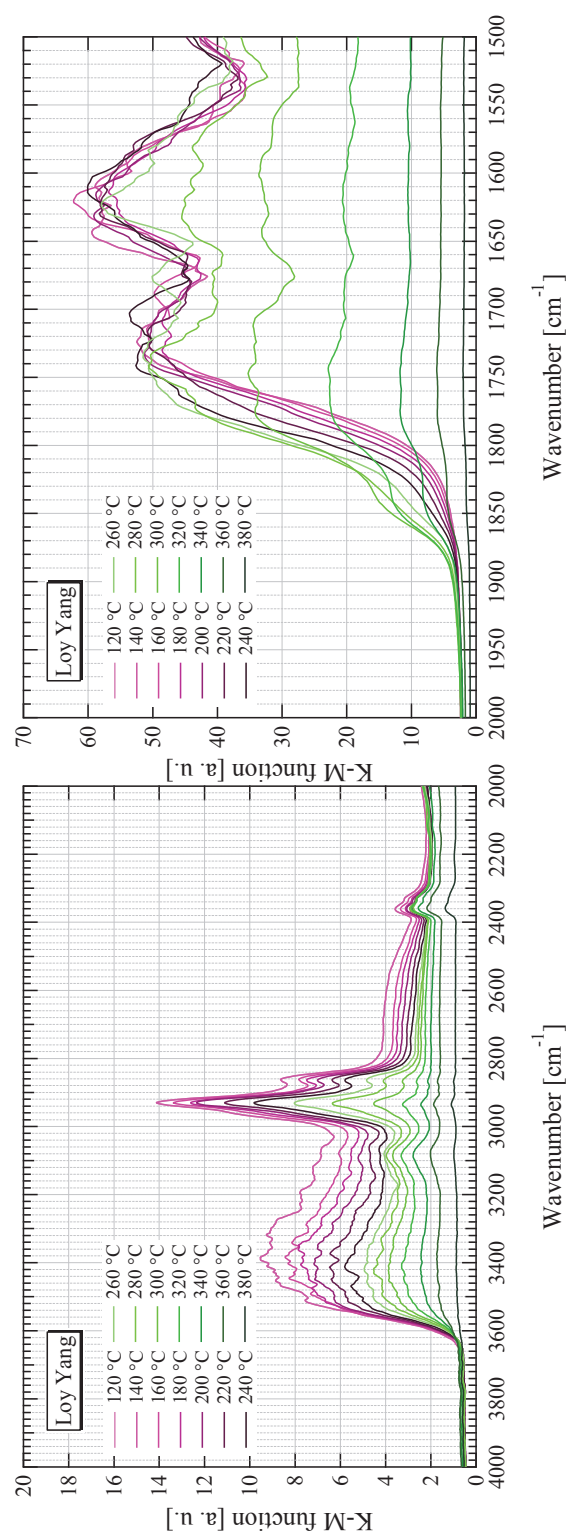


図 1.8. LY 炭の酸化過程における FT-IR スペクトルの変化

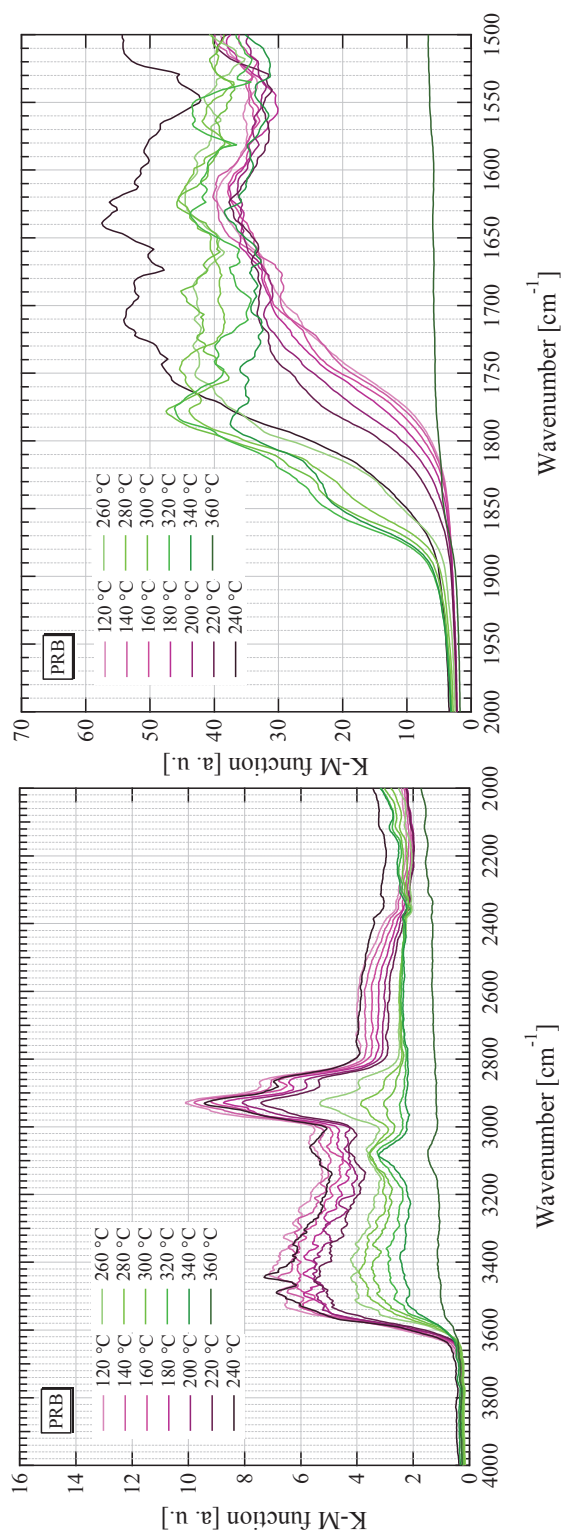


図 1.9. PRB 炭の酸化過程における FT-IR スペクトルの変化

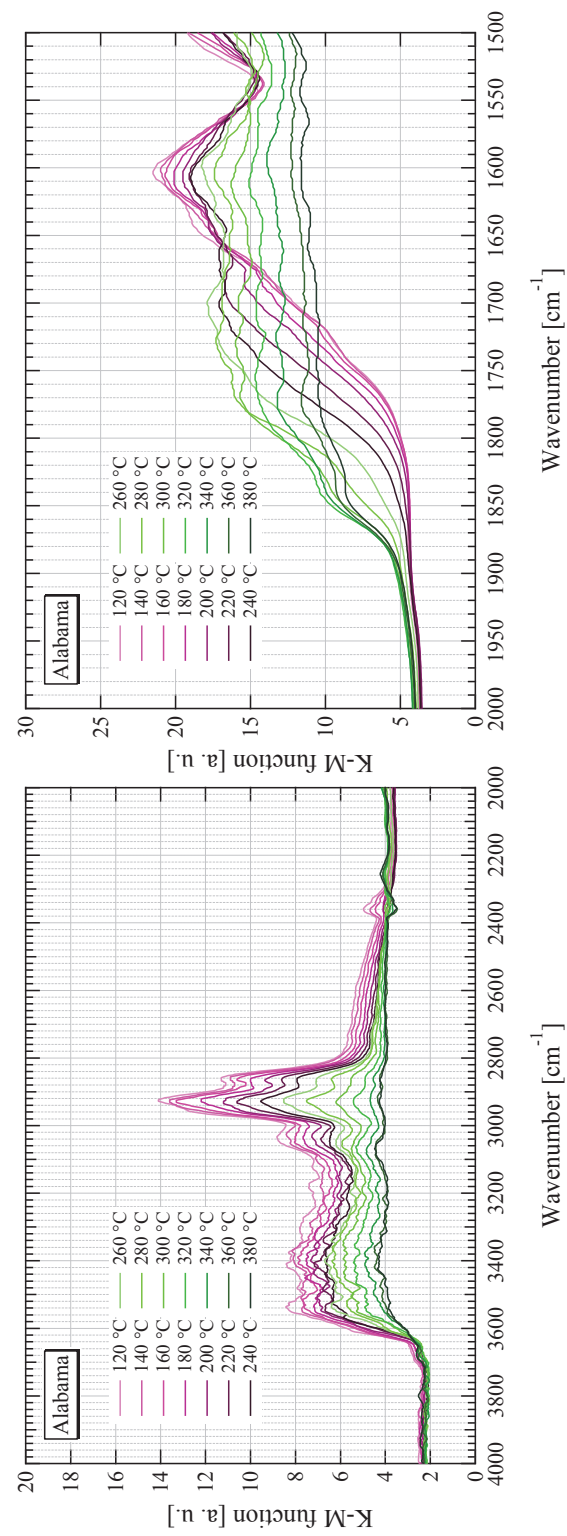


図 1.10. AL 炭の酸化過程における FT-IR スペクトルの変化

表 1. 2. 2000 ~ 4000 cm^{-1} のピーク一覧

Wavenumber [cm^{-1}]	Peak identification
2650	COOH dimers
2840	aliphatic C–H stretching band
2920	aliphatic C–H stretching band
2940	OH–N (acid/base structures)
3050	aromatic C–H stretching band
3150	tightly bound cyclic OH tetramers
3280	OH–ether O
3400	self-associated OH n -mers ($n > 3$)
3516	OH–

表 1. 3. 1500 ~ 2000 cm^{-1} のピーク一覧

Wavenumber [cm^{-1}]	Peak identification
1560	carboxylate anion COO^- symmetric mode
1580	carboxylate anion COO^- asymmetric mode
1610	aromatic C=C bond
1650	highly conjugated carbonyl
1700	carboxyl groups
1740	aldehydes
1760	esters
1800	anhydride asymmetric mode
1840	anhydride symmetric mode

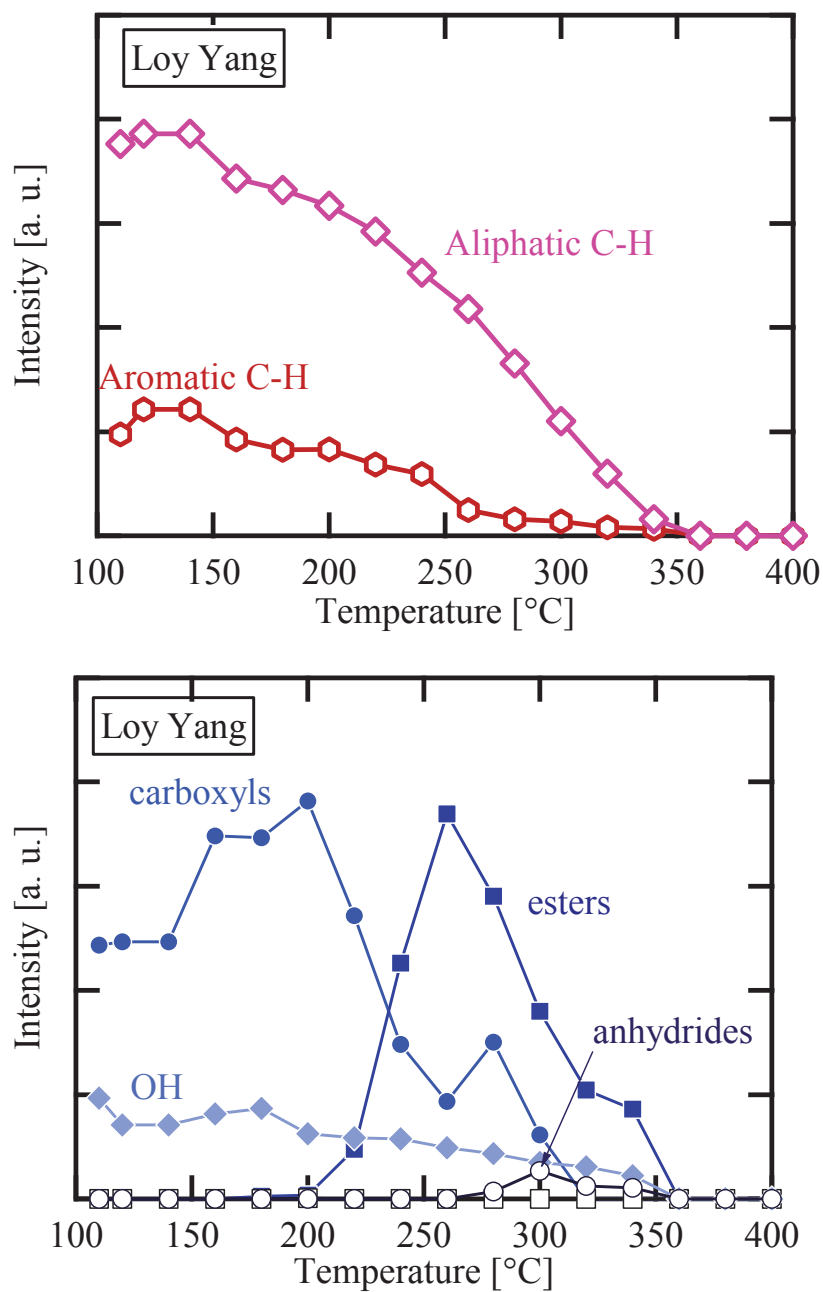


図 1. 11. LY 炭の酸化過程における各官能基量の変化

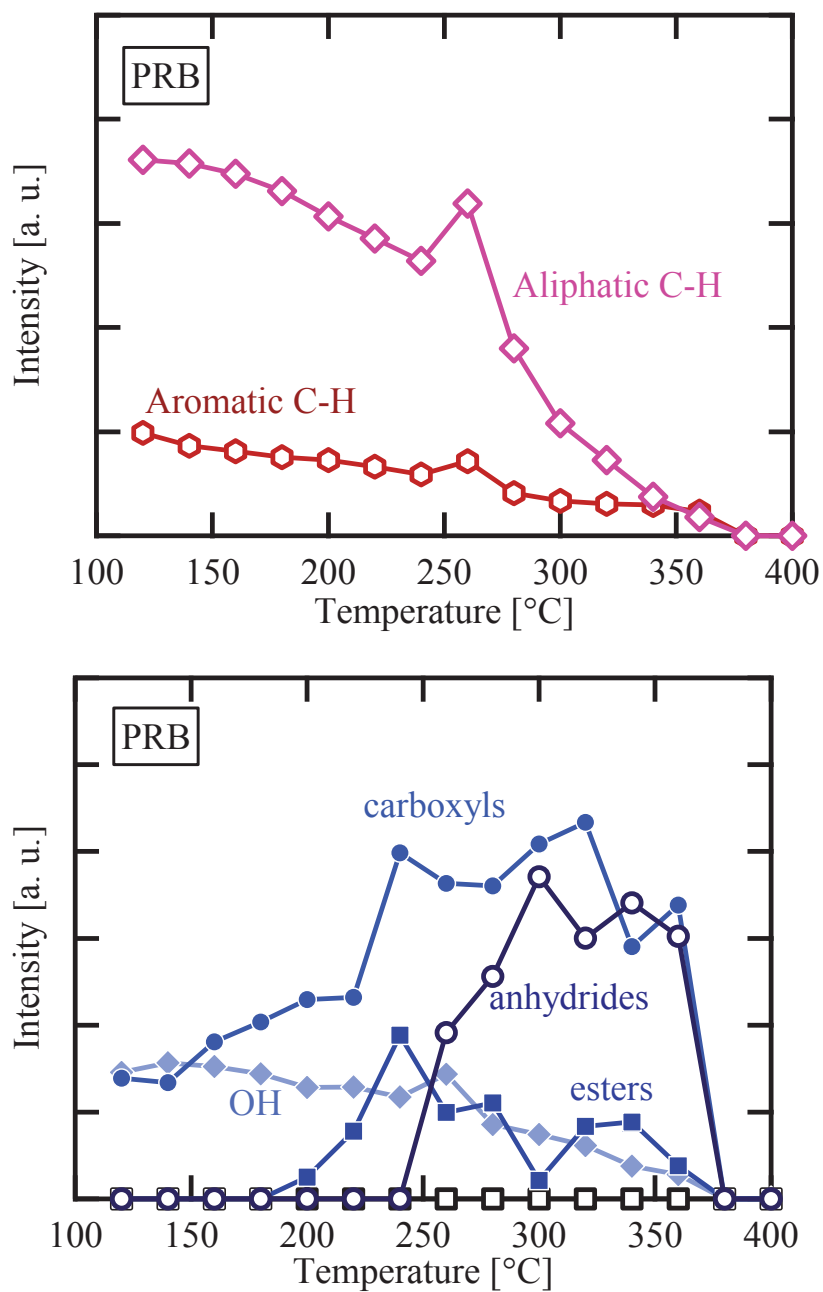


図 1.12. PRB 炭の酸化過程における各官能基量の変化

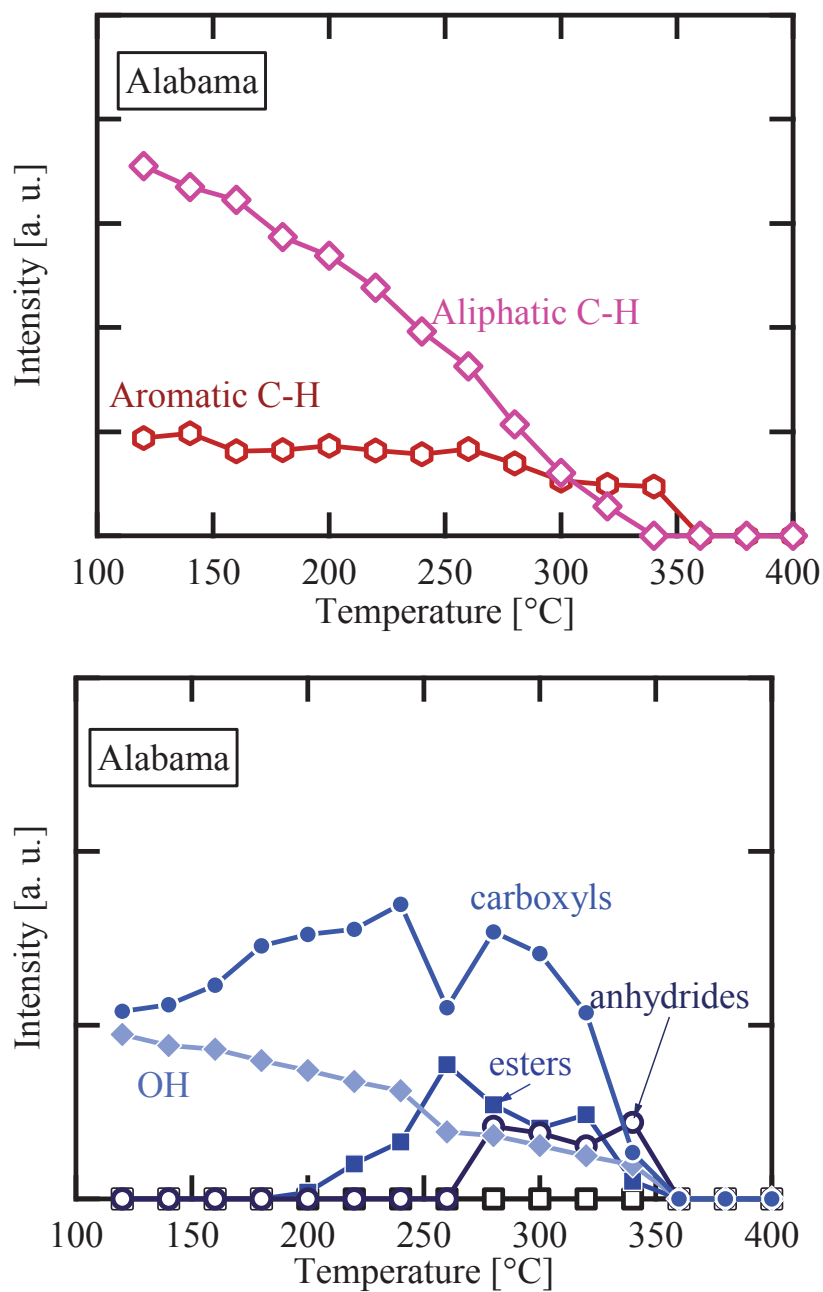


図 1.13. AL 炭の酸化過程における各官能基量の変化

1.3.3. 低温酸化機構の検討

以上の結果から、低温酸化の初期では低品位炭と高品位炭で異なる重量変化挙動がみられたが、ガス生成挙動および官能基量の変化は速度の大小の違いはあるが概ね同じ挙動を示したことが分かる。FT-IR スペクトルより 360 °C 以上ではすべての官能基が見られなかったことから、TG, GC および DSC で観察された 350 °C 以下での酸化挙動は主に官能基部分の酸化挙動であり、350 °C 以上でみられた酸化挙動は官能基の酸化が含まれず、石炭骨格での酸化挙動を示していると考えられる。350 °C 以上では官能基がほとんど含まれないことから、その温度における固体生成物は原炭によらず似たような構造を持っており、350 °C 以降の酸化挙動は石炭によらず非常に似ていたと考えられる。

一方、350 °C 以下では石炭によって重量変化挙動が異なり、AL 炭は反応初期で脂肪族炭素上へ酸素が化学吸着することで重量増加が生じたと考えられる。しかし、重量増加は 100 °C 付近から観察されたのに対し、カルボキシル基の生成は 140 °C 付近から観察された。このことは、脂肪族炭素からカルボキシル基への酸化の過程で中間生成物が存在することを示唆している。一般に、脂肪族炭素の酸化過程ではまず過酸化物が生成しているといわれており、AL 炭の酸化においても同様に過酸化物が生成したと考えられる。一方、LY 炭や PRB 炭では重量減少とともに H₂O の生成が観察され、固体生成物中の酸素含有率に変化がなかった。これらの低品位炭は含酸素官能基を多くもつため、酸素の吸着が起こりにくく、また吸着した酸素と等量の H₂O が生成したと考えられる。

以上の結果から、石炭の酸化過程には図 1.14 に示すように大きく分けて3つの段階があると考えられる。1 段階目は石炭の脂肪族炭素上への酸素の吸着、2 段階目はガスの生成を伴う含酸素官能基の酸化、3 段階目は石炭骨格、つまり石炭全体の酸化であり多量の CO₂, H₂O および CO が生成する。図 1.14 には LY 炭の酸化においてそれぞれの含酸素官能基量が増加した温度域を示した。PRB 炭の酸化では、LY 炭の酸化と同様に 140 °C ~ 240 °C においてカルボキシル基が、180 °C ~ 240 °C においてエステル基が、そ

して 240 °C ~ 300 °C において酸無水物が増加した. LY 炭および PRB 炭では 1 段階目と 2 段階目が同時に起こったため, 反応初期で重量減少と H₂O 生成が観察された. 一方, 瀝青炭である AL 炭の酸化では 100 °C ~ 140 °C で酸素吸着による重量増加が生じた. 含酸素官能基量が増加する温度域は褐炭の酸化における温度域よりも高温側にシフトし, 140 °C ~ 240 °C でカルボキシル基が, 180 °C ~ 260 °C でエステル基が, 260 °C ~ 340 °C で酸無水物がそれぞれ増加した. 本研究により明らかにした含酸素官能基の生成機構はこれまでに提案されてきた低温酸化機構^[4-6]のなかでも Yürüm ら^[4]が提案した反応機構と類似している. なお, ここに示した温度は 5 K/min で昇温した場合の温度であり, 昇温速度が小さくなるとそれらの反応が起こる温度が低くなる.

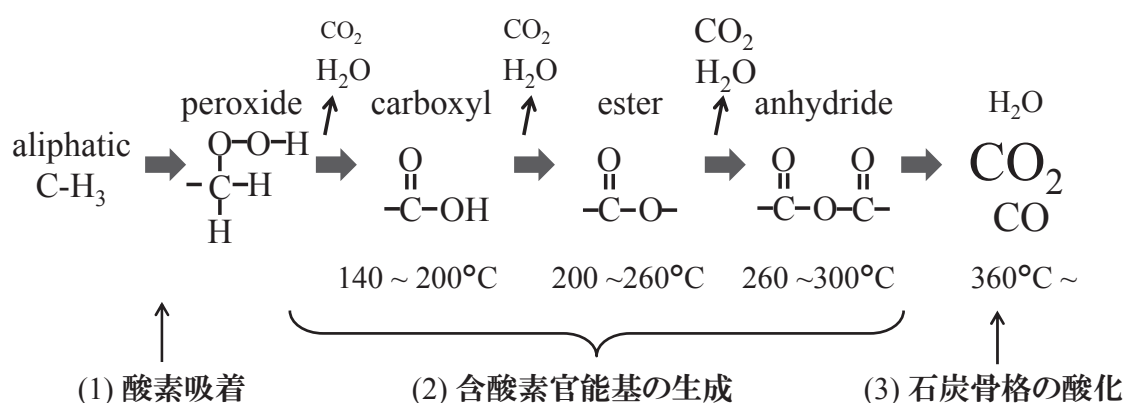


図 1.14. 本研究で明らかにした LY 炭の低温酸化機構

以上の結果より, Hüttinger ら^[7]の褐炭の構造に対して低温酸化による石炭の構造は図 1.15 のように変化すると推察される. 200 °C 以下では脂肪族炭素が主に酸化され, 過酸化物およびカルボキシル基の生成に伴い H₂O の生成が起こる. また, 350 °C 以下では多くの脂肪族炭素やほぼすべての官能基が酸化され, 多くのエーテル結合による酸素架橋が起き, CO₂ や H₂O が生成すると考えられる.

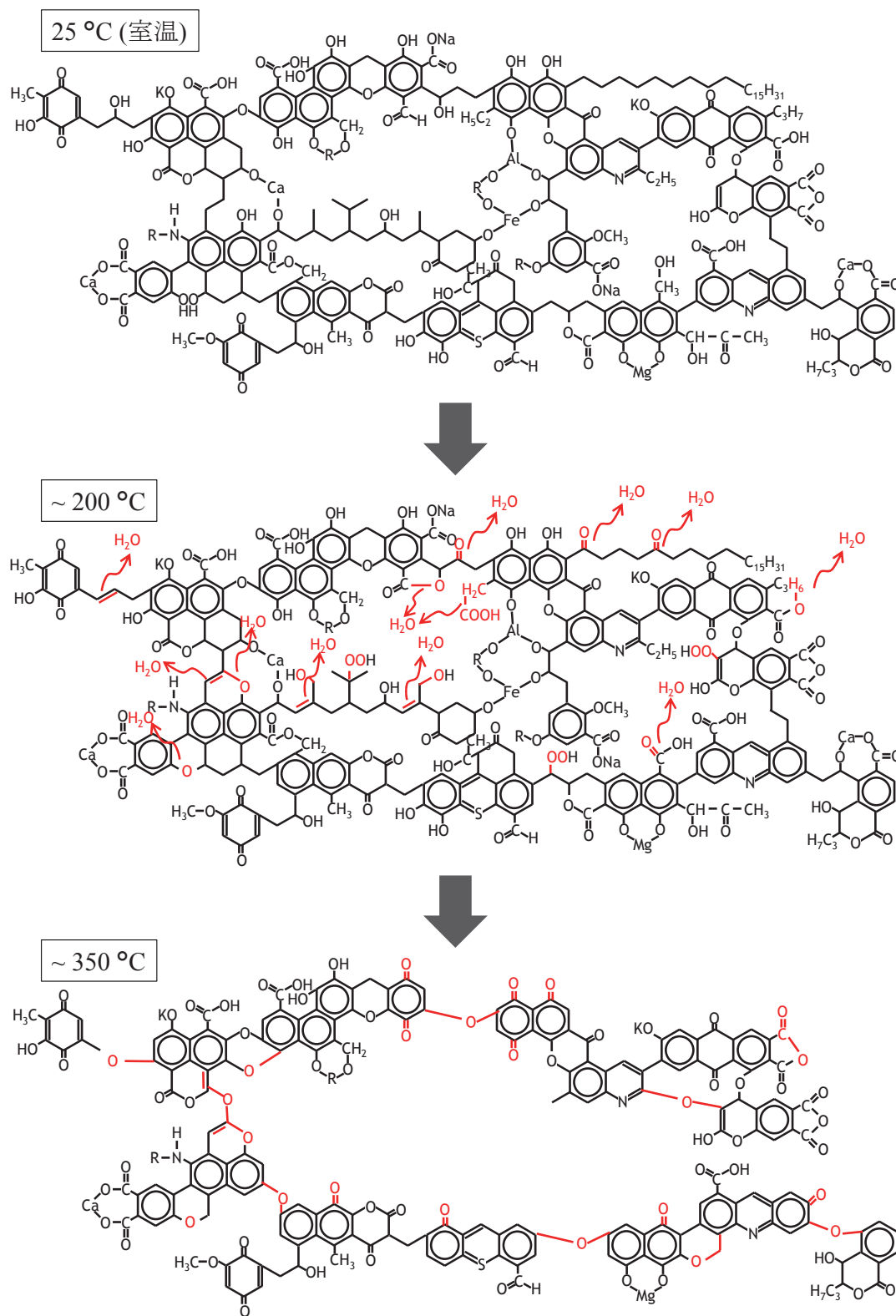


図 1.15.低温酸化における褐炭の構造変化の模式図

1.3.4. 低温酸化機構と自然発火性との対応

これまでの議論により石炭の低温酸化機構を明らかにしたが、自然発火においてはこの機構のどの反応が影響を及ぼすのか、またどの段階までの反応が起きたら自然発火が起これるのかといった点を明らかにする必要がある。そのためには、低温における酸素との反応性および発熱に伴う温度上昇が非常に重要となる。ここで、石炭と酸素の反応においては、まず石炭上への酸素の吸着が起こると考えられる。その生成物が十分に安定な場合にはさらなる反応が起こらず、一方、その生成物が不安定な場合にはその生成物がさらに反応しガスの生成が生じると考えられる。本論文では、前者のように生成物が安定で吸着した酸素がそのまま固体中にとどまるような反応を「酸素吸着」と呼び、さらに反応が進行し、吸着した酸素が瞬時にガス生成物として、固体から脱着する反応を「ガス生成反応」と呼ぶこととする。また、「酸化性」、および「酸素との反応性」は断りがない限りこれら2つの反応を含むものとする。

ある温度に至るまでに生じた発熱量と酸素消費量を炭素原子 100 mol 基準で求めた。図 1.16～1.18 に 250 °C 以下での酸素消費量と発熱量の関係を示す。同じ温度で比較した場合、酸素消費量が多いものほど酸素との反応性が高く、発熱量が多いほど温度上昇が大きくなる。また、発熱量の積算値の傾きは気相の酸素原子 1 mol あたりのみかけの反応エンタルピーを表し、石炭の熱容量が温度と反応の進行によらず 1.2 kJ/(kg·K) で一定であると仮定することで、ある温度までの発熱の総量から石炭 1 kg あたりの断熱温度上昇を計算することができる。この断熱温度上昇は低温酸化の初期の反応による発熱に起因した温度上昇であるため、自然発火性の大小と深く関係していると考えられる。また、同様の実験を行えば、測定者によらず必ず同じ値が得られる指標である。200 °C における酸素消費量、酸素原子 1 mol あたりのみかけの反応エンタルピーおよび 200 °C までの発熱による断熱温度上昇を表 1.4 に示す。

酸素消費量は LY 炭で 4.6 mol-O/100 mol-C であり、PRB 炭の約 2 倍、AL 炭の 2.7 倍と

なり, 最も質の低い LY 炭が最も酸素との反応性が高くなった. これらの値より, 200 °C までは石炭中の水素のうち LY 炭では 8 %が, PRB 炭では 5 %がそれぞれ H_2O に酸化されたことになる.

酸素原子 1 mol あたりのみかけの反応エンタルピーは $-145 \sim -185 \text{ kJ/mol-O}$ であり, 高品位炭ほど絶対値が大きくなった. 脂肪族炭素の部分酸化であるトルエンからの安息香酸生成反応は, 反応エンタルピーが -165 kJ/mol-O であり, 本研究で求めた低温酸化初期の反応エンタルピーはこれと非常に近い値となった.

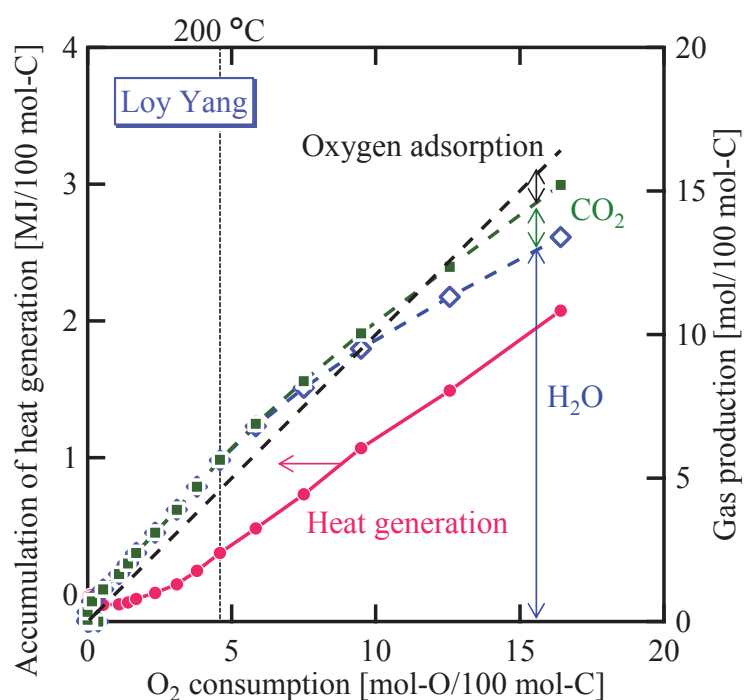


図 1.16. LY 炭の酸素消費量, 総発熱量およびガス生成量

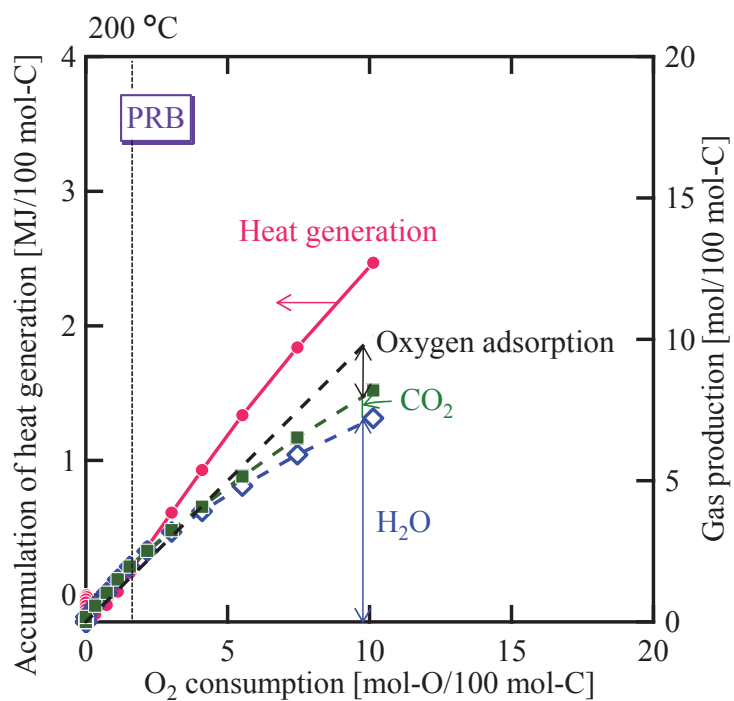


図 1. 17. PRB 炭の酸素消費量, 総発熱量およびガス生成量

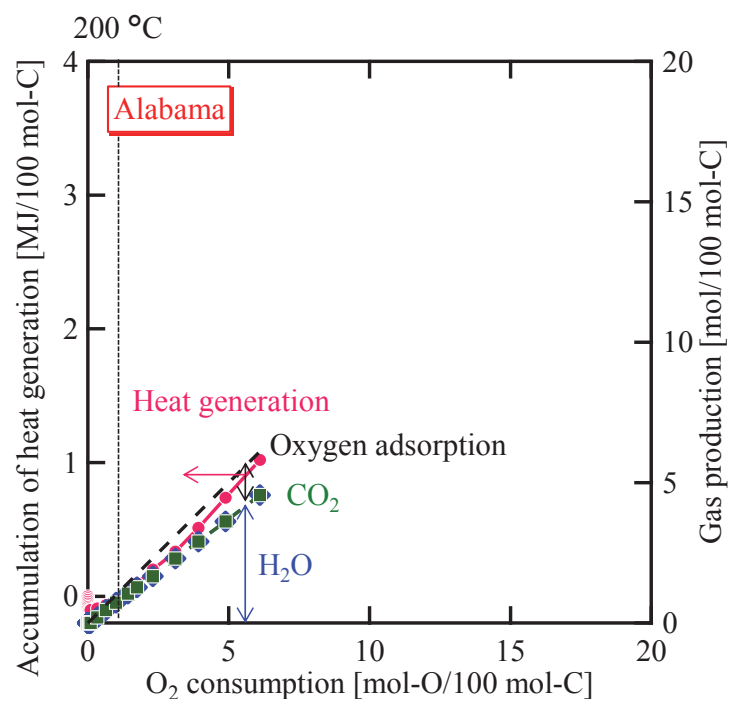


図 1. 18. AL 炭の酸素消費量, 総発熱量およびガス生成量

表 1.4. 各試料の 200 °C までの酸素消費量, 反応エンタルピーおよび断熱温度上昇

Sample	Oxygen consumption [mol-O/100 mol-C]	Accumulation of heat generation [MJ/100 mol-C]	Apparent enthalpy of reaction, $\Delta_r H_{app}$ [kJ/mol-O]	Adiabatic temperature increase, ΔT_{ad} [°C]
LY	4.6	0.7	- 145	317
PRB	2.2	0.4	- 165	181
AL	1.7	0.3	- 185	182

ここで, 各ガスの生成量の積算値も図 1.16 ~ 1.18 に示した. H_2O 1 mol もしくは CO_2 1 mol 生成するのに気相の酸素原子 1 mol が消費されると仮定すると, 黒の破線と緑の破線の間が固体生成物となった酸素の量に相当する. この仮定を用いると, 200 °C における H_2O の選択率は, LY 炭と PRB 炭で 1 となり, AL 炭では 0.75 となった. AL 炭の他の生成物は固体生成物であった. このことから, LY 炭および PRB 炭の反応エンタルピーは H_2O が生成する反応についてのものであるが, AL 炭では H_2O が生成する反応エンタルピーと酸素吸着の反応エンタルピーを合わせたものとなる. AL 炭の反応エンタルピーの絶対値が他の石炭のものよりも大きくなったことから, 酸素吸着による発熱は H_2O の生成を伴う反応の発熱よりも大きい可能性が示された.

自然発火性の評価指標として考えられる断熱温度上昇を比較すると, LY 炭が最も大きく, 8 %の水素が反応しただけにもかかわらず, 317 °C もの温度上昇に相当する熱が生成した. また, PRB 炭および AL 炭ではいずれも 180 °C 程度であった. 種々の物質の発火点^[8]はポリスチレンで 282 °C, 木炭で 250 ~ 300 °C, 泥炭で 225 ~ 280 °C, 無煙炭で 440 ~ 500 °C と言われている. また, 一旦温度が高くなると, 酸化が促進され, 温度がさらに上昇し, 発火が起こる. 本研究で求めた温度上昇は, 断熱を仮定しているため, 実際の温度上昇より値が小さくなるが, 200 °C 以下での反応のみでも自然発火を引き起こす可能性が示された. 前節の反応機構と合わせると, 自然発火性に大きく寄与する反応は, 脂肪族炭素への酸素吸着およびカルボキシル基が生成するような反応であることが示唆された. したがって, このような反応サイトを取り除くことで自然発火性が抑制される可能性

がある。

1.4. 結言

2 種類の低品位炭と 1 種類の高品位炭を用いて、石炭の酸化過程における重量変化、ガス生成速度、発熱速度および固体中の官能基量の変化を 5 K/min で昇温しながらその場測定することで石炭の酸化挙動の解明を試みた。350 °C 以下では H₂O が多く生成したが、350 °C 以上では多量の CO₂ が生成し、ガス生成速度の増減に伴い、発熱速度も増減した。酸化の最初の段階において、高品位炭では脂肪族炭素上への酸素吸着による重量増加がみられたが低品位炭では石炭中の酸素含有率が変わらないまま H₂O 生成を伴う重量減少がみられた。固体生成物の官能基量変化の観察により、350 °C 以下では脂肪族炭素が減少するに伴い、カルボキシル基、エステル基、酸無水物の順に含酸素官能基が生成する反応が進行することを明らかにした。これらから、石炭の酸化機構は大きく分けて脂肪族炭素への酸素吸着、含酸素官能基の生成、石炭骨格の酸化の 3 段階からなることを明らかにした。

200 °C までの酸素消費量と酸素原子 1 mol あたりの反応エンタルピーを比較すると、石炭の質が低い順に酸素消費量が大きくなり、反応エンタルピーの絶対値が小さくなった。LY 炭では炭素 100 mol に対して酸素原子 4.6 mol が反応しただけでも 380 °C の温度上昇に相当する熱が生成し、高い自然発火性を有する可能性が示唆された。さらに、3 種類の石炭の自然発火性は 200 °C 以下における反応による断熱温度上昇により評価できることが示唆された。本研究で明らかにした低温酸化機構より 200 °C 以下では酸素吸着ならびにカルボキシル基が生成する反応が起こるため、これらの反応が自然発火性に大きく寄与する可能性が示唆された。脂肪族炭素や含酸素官能基といった酸素との反応性が高い部分を取り除くことで自然発火性が抑制できる可能性があると考えられる。

参考文献

- [1] Jones, R. E., Townend, D. T. A., The oxidation of coal, *Journal of the Society of Chemical Industry*, **1949**, 68, 197–201.
- [2] Miura, K., Mae, K., Li, W., Kusagawa, T., Morozumi, F., Kumano, A., Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in-situ technique, *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 599–610.
- [3] Worasuwanarak, N., Nakagawa, H., Miura, K., Effect of pre-oxidation at low temperature on the carbonization behavior of coal, *Fuel*, **2002**, 81, 1477–1484.
- [4] Yürüm, Y., Altuntaş, N., Air oxidation of Beypazari lignite at 50 °C, 100 °C and 150 °C, *Fuel*, **1998**, 77, 1809–1814.
- [5] Calemme, V., Rausa, R., Margarit, R., Girardi, E., FT-i. r. study of coal oxidation at low temperature, *Fuel*, **1988**, 67, 764–770.
- [6] Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling, *Progress in Energy and Combustion Science*, **2003**, 29, 487–513.
- [7] Hüttinger, J. K., Michenfelder, A. W., Molecular structure of brown coal, *Fuel*, **1987**, 66, 1164–1165.
- [8] 国立天文台編, 理科年表, 丸善, **2014**, 491.

第 2 章 前処理が低温酸化挙動に及ぼす影響

2. 1. 緒言

第 1 章より、石炭の酸化機構はまず脂肪族炭素上に酸素が吸着することで過酸化物を生成し、次に官能基部分が酸化されてカルボキシル基、エステル基、酸無水物が生成し、最終的には石炭全体の酸化が進行することが明らかになった。なかでも低温酸化機構の第 1 段階である脂肪族炭素の酸化および第 2 段階の初期に起こるカルボキシル基が生成する反応だけで自然発火が起こるのに十分な温度上昇が起こりうることが明らかになった。つまり、自然発火では脂肪族炭素上への酸素吸着およびカルボキシル基の生成が主に起きていると考えられる。このことから、脂肪族炭素や含酸素官能基といった酸素との反応性が高い部分を取り除くことで自然発火性が抑制できる可能性が示唆された。そこで、石炭中の脂肪族炭素および含酸素官能基を取り除く処理として熱分解処理および三浦らが提案した溶剤処理^[1, 2]に着目した。溶剤処理は、石炭を無極性溶媒中で 350 °C 程度で処理することで含酸素官能基を分解・除去するものである。石炭の吸着水および分解で生じた水は室温に冷却した際に液相のまま除去されるため少ない投入エネルギーで改質を行うことができるといわれている。本章では、Loy Yang 炭を用いてこれらの前処理を行った。原炭と処理炭の低温酸化挙動を観察することで、これらの処理が低温酸化挙動に与える影響を検討し、自然発火抑制法としての利用可能性を検討した。

2. 2. 実験

2. 2. 1. 試料の調製

試料は豪州褐炭の Loy Yang 炭(LY 炭)を用いた。第 1 章と同様に 0.2 mm 以下に粉碎

したものを使用した。

(1) 熱分解炭(Char)の調製

熱分解炭は、熱天秤(Shimadzu, TGA-50)を用いて調製した。LY 炭約 4.5 mg-a. r.を熱天秤中でヘリウム流通雰囲気のもと、20 K/min で 400 °C まで昇温し 30 分間保持することで調製した。調製した試料はすぐに酸化実験に使用した。

(2) 溶剤処理炭(STC)の調製

使用した装置の概略図を図 2.1 に示す。Loy Yang 炭約 15 g-a. r.と溶剤として無極性溶媒である 1-メチルナフタレン 200 cm³を SUS316 製の圧力容器(容量 350 cm³, 内径 55 mm, 外径 130 mm, 胴の長さ 150 mm)に仕込み、圧力容器中の空気を窒素でパージしたのち攪拌翼で 300 rpm で攪拌しながら、約 4 K/min で 350 °C まで昇温し、1 時間保持した。その後、室温まで冷却し、気体成分はガスバッグで回収し、溶剤を含む液体成分および固体成分は容量 300 cm³の丸底フラスコに回収した。丸型フラスコ内の試料はロータ

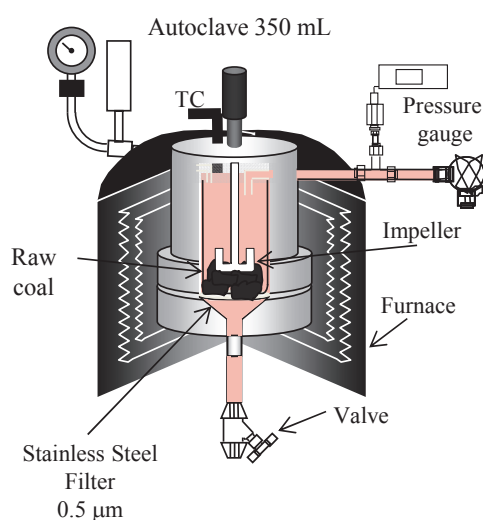


図 2.1. 溶剤処理装置概略

リーエバポレーター(BÜCHI, ロータリーエバポレーター R210)で 140 °C, 2 kPa 以下で溶剤を分離・除去し, 固体成分を得た. 得られた固体成分を溶剤処理炭(Solvent Treated Coal; STC)とした.

2. 2. 2. 生成物の性状分析

(1) ガス分析

処理に伴い生成したガスはガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-2014)を用いて, H_2 , CH_4 , CO および CO_2 を定量分析した. カラムには Shincarbon を用いた.

(2) 工業分析

工業分析は熱天秤(Shimadzu, TGA-50)を用い, 窒素雰囲気下で 110 °C で 30 分間保持し, 900 °C まで昇温し 30 分間保持した. 昇温速度はすべて 10 K/min で 900 °C での保持中で重量が安定したときに雰囲気ガスを窒素から圧縮空気に切り替え燃焼させた. 110 °C までの重量減少から水分量を, 900 °C までの重量減少から揮発分(VM; Volatile Matter)を, 900 °C 燃焼時の重量減少から固定炭素量(FC; Fixed Carbon)を, 未燃分重量から灰分量(Ash)をそれぞれ求めた. また, STC では 250 °C までの重量減少より残存溶剤量を求めた.

(3) 元素組成および発熱量

炭素, 水素, 窒素含有量を CHN corder (Yanako, MT-6)で測定し, 酸素含有量を差分より求めた. 原炭は, 一晩室温で静置して平衡含水率にし, 重量を安定させたものを用い

た。試料中の水分や溶剤も水素量および炭素量に含まれるので、測定に使用した試料の含水量および残存溶剤量を用いて補正した。

各試料の発熱量は(2. 1), (2. 2)式に示す Mott-Spooner 式^[3]を用いて無水無灰基準での高位発熱量(higher heating value; HHV, Q)の値を推算した。

(1) $(O) \leq 15\%$ のとき

$$Q [\text{kJ/kg}] = 336.2(C) + 1419.3(H) + 94.2(S) - 145.3(O) \quad (2. 1)$$

(2) $(O) \geq 15\%$ のとき

$$Q [\text{kJ/kg}] = 336.2(C) + 1419.3(H) + 94.2(S) - [153.2 - 0.720(O)](O) \quad (2. 2)$$

ここで, (C), (H), (S), (O)はそれぞれ炭素, 水素, 硫黄, 酸素の無水無灰基準の重量分率を百分率(%)で表したものである。すべての試料について硫黄は含まれないものとした。

(4) 炭素形態分布

それぞれの試料の炭素形態分布を炭素核磁気共鳴分布装置(^{13}C solid-state CP/MAS NMR, Chemagnetics, CMX-500)は、共鳴周波数 500 MHz, スピニングスピード 17 kHz で 5000 回測定し、積算したものをスペクトルとして用いた。

(5) 細孔表面積

試料の細孔表面積(S_p)は、全自動ガス吸着装置(BEL JAPAN, Belsorp 28)を用いて 25 °C, 0 ~ 100 kPa における CO_2 吸着量を測定し、Medek 法^[4]を用いて細孔表面積に換算した。

表 2. 1. 調製した試料の性状

Sample	Elemental composition [wt% d. a. f.]			Atomic ratio [-]		Proximate analysis [wt% d. b.]			Yield	S_p	HHV
	C	H	N	O (diff)	H/C	O/C	VM	FC	Ash	[kg/kg d. a. f.]	[m ² /g-sample] [MJ/kg]
Loy Yang (LY)	68.2	4.6	0.6	26.5	0.80	0.29	48.1	50.2	1.7	—	174.1 25.9
LY STC	78.5	4.9	0.9	15.7	0.74	0.15	42.0	55.8	2.3	0.81	66.0 31.1
LY Char	74.8	3.3	0.6	21.3	0.52	0.21	21.3	68.1	2.3	0.74	234.4 26.9

2.2.3. 酸化挙動の測定

1. 2. 1 項および 1. 2. 2 項と同様に重量変化, ガス生成速度および発熱速度を 5 K/min で昇温しながら測定した. ただし, STC はあらかじめヘリウム雰囲気下, 10 K/min で 250 °C まで昇温し, 残存する溶剤を完全に除去したものを用いた.

2.3. 結果と考察

2.3.1. 試料の性状

各試料の元素組成, 工業分析値, 収率, 発熱量および細孔表面積を表 2.1 に示す. いずれの処理炭も酸素含有率および揮発分が減少し, 炭素含有率が増加した. また, 溶剤処理炭(STC)のほうが熱分解処理炭(Char)よりも収率および発熱量が大きく, 細孔表面積が小さくなった. 特に, STC の原炭基準の発熱量は原炭とほぼ同程度であり, 効率よく改

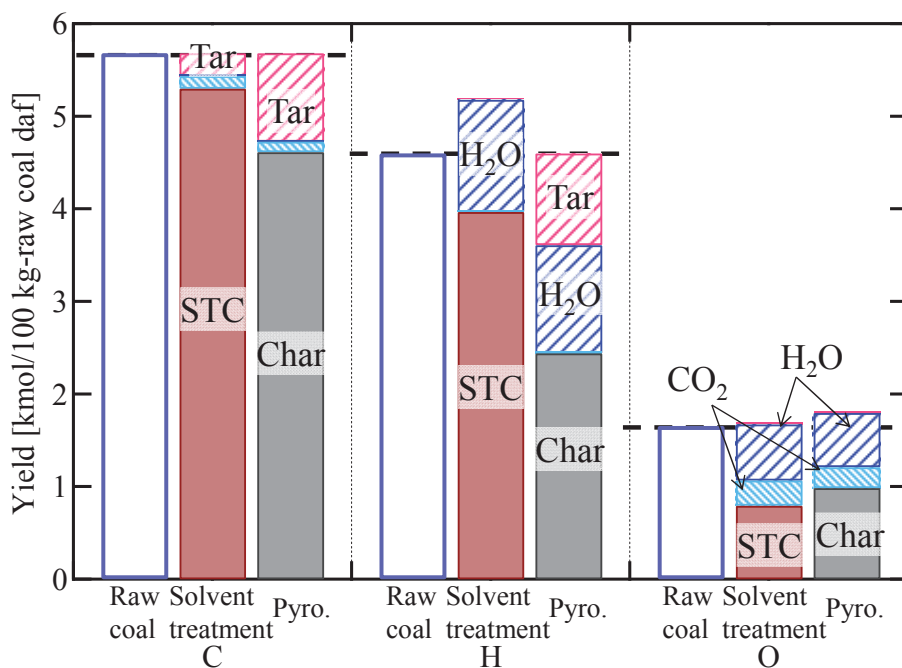


図 2.2. 各処理での元素収支

質が行われたことを示している。ガス生成物を含めた元素収率を図 2. 2 に示す。ここで H_2O 収率は酸素の収支より、Tar 収率は差分よりそれぞれ計算した。この図より、溶剤処理では、85 %以上の炭素および水素が STC になっており、熱分解法のように Tar 生成による炭素および水素のロスが少ないため、発熱量および収率が大きくなったと考えられる。

また、各試料の ^{13}C -NMR スペクトルを図 2. 3 に示す。いずれのスペクトルも規格化したものである。STC, Charともに脂肪族炭素に相当するピーク(ケミカルシフト 0 ~ 60 ppm)が減少し、芳香族炭素に相当するピーク(ケミカルシフト 90 ~ 175 ppm)が増加した。脂肪族炭素に相当するピークは STC と Char でほとんど変わらなかったが、芳香族炭素のピークは STC のほうが大きくなった。全炭素数のうち芳香族炭素の割合を示す芳香族炭素指数 (f_a)は原炭では 0.62 であったのに対し、Char では 0.76, STC では 0.80 と大きくなった。また、カルボキシル基のピーク(ケミカルシフト 175 ~ 200 ppm)がほとんどなくなった。炭素収支より STC は原炭中のほとんどの炭素が残っているのに対し、Char では一部が Tar になっていることも合わせると、処理中で STC は脂肪族炭素が芳香族炭素へ転換し、Char

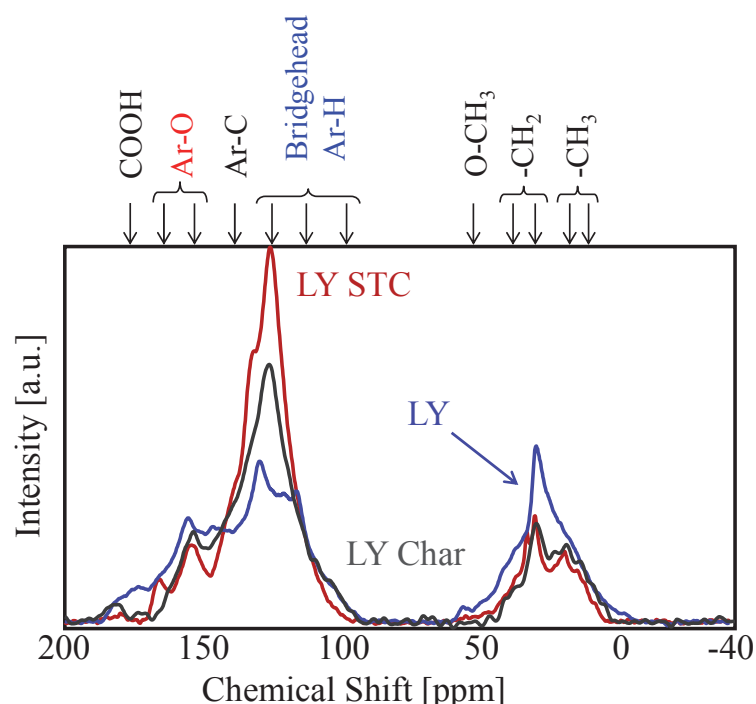


図 2. 3. 各試料の炭素形態分布

では脂肪族炭素が一部芳香族炭素へ転換したとともに Tar などの低分子量成分となったと考えられる。また、いずれの処理においてもカルボキシル基はほぼ完全に分解除去されたことがわかる。

2.3.2. 処理炭の低温酸化挙動

STC と Char の酸化過程における重量変化、ガス生成速度および発熱速度を図 2.4 および図 2.5 に示す。いずれの処理炭もすでに 350 °C まで加熱処理されているにもかかわらず 80 °C 付近から酸化が進行した。これは 350 °C 程度の熱処理では酸素との反応しやすい部分を完全には取り除くことができないことを示している。反応初期で重量増加が見られ、Char のほうが STC よりも増加量が大きく、Char のほうがより多くの酸素が吸着したことを示唆している。また、重量減少が始まる温度は Char のほうが 10 °C ほど低かった。ガス生成挙動は、STC と Char は非常に似ており、最初の生成物は H₂O であり 300 °C 付近で小さなピークがみられた。また、350 °C 以上では多量の CO₂ が生成し、H₂O の生成速度と CO の生成速度はおおよそ同じであった。ガス生成挙動の違いは、350 °C 以下における H₂O 生成速度でみられ、H₂O の生成開始温度が STC では 200 °C 付近、Char では 170 °C 付近であり、STC のほうがより多くの H₂O が生成した。このことは、STC のほうが Char よりも水素含有量大きいことと合致する。発熱速度はガス生成速度と似たような挙動を示し、Char のほうがより低温で H₂O が生成したように Char の発熱速度は STC より低温で正の値を取るようになった。また、300 °C における H₂O の生成速度は STC のほうが大きいため、300 °C における発熱速度のピークも STC のほうが大きな値を取った。Char は低温でより多くの酸素が吸着するため低温酸化性が高いだけでなく、より低い温度で発熱速度が正の値を取るため、発熱量も大きく自然発火性も高いと考えられる。

また、図 1.2 に示した LY 原炭の酸化挙動と比較すると、350 °C 以上での酸化挙動は原炭と処理炭でほとんど違いが見られず、350 °C 以下での酸化挙動に大きな違いがみられ

た. 反応初期では原炭は重量が減少するが処理炭では重量が増加しており, また, 原炭は H_2O 生成速度および CO_2 生成速度が処理炭より大きくなった. これらより, 前処理によって, 初期のガス生成反応を抑制し, 酸素吸着がみられるようになったと考えられる.

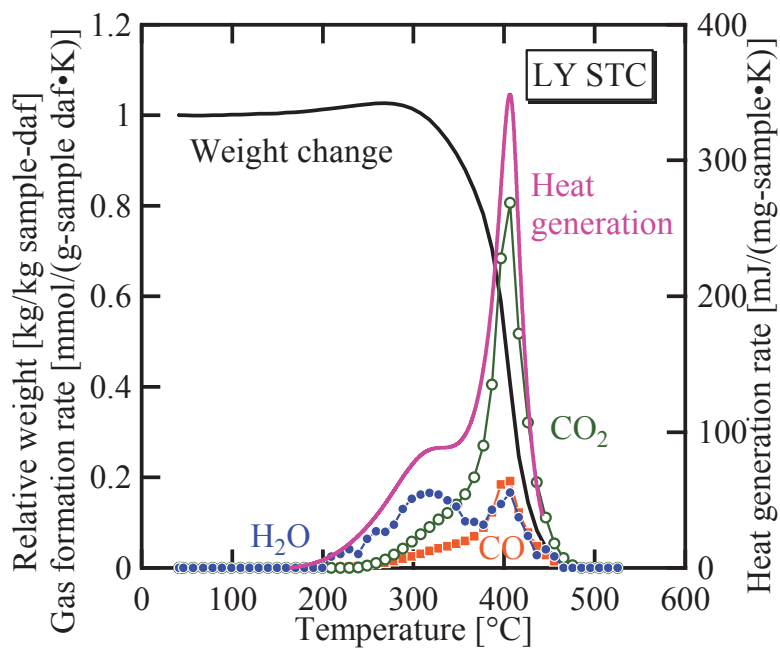


図 2.4. LY STC の低温酸化挙動

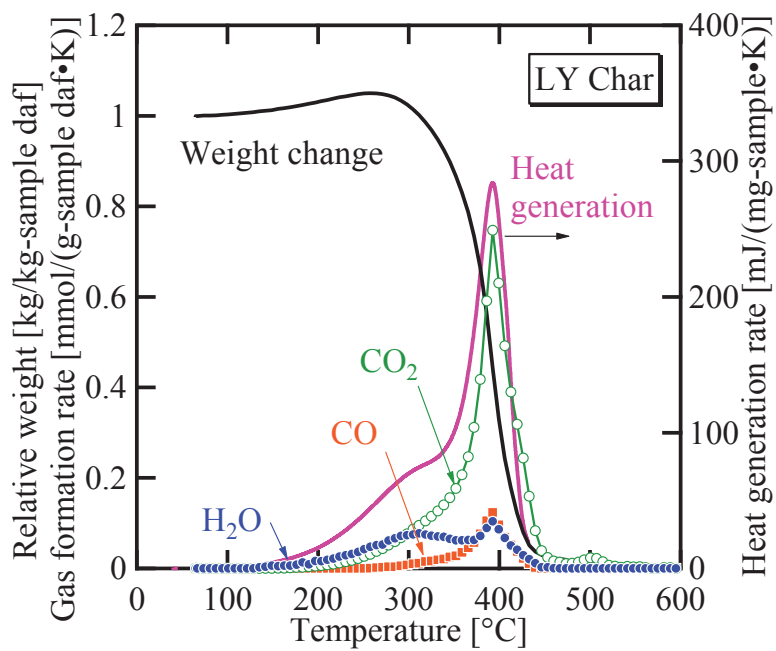


図 2.5. LY Char の低温酸化挙動

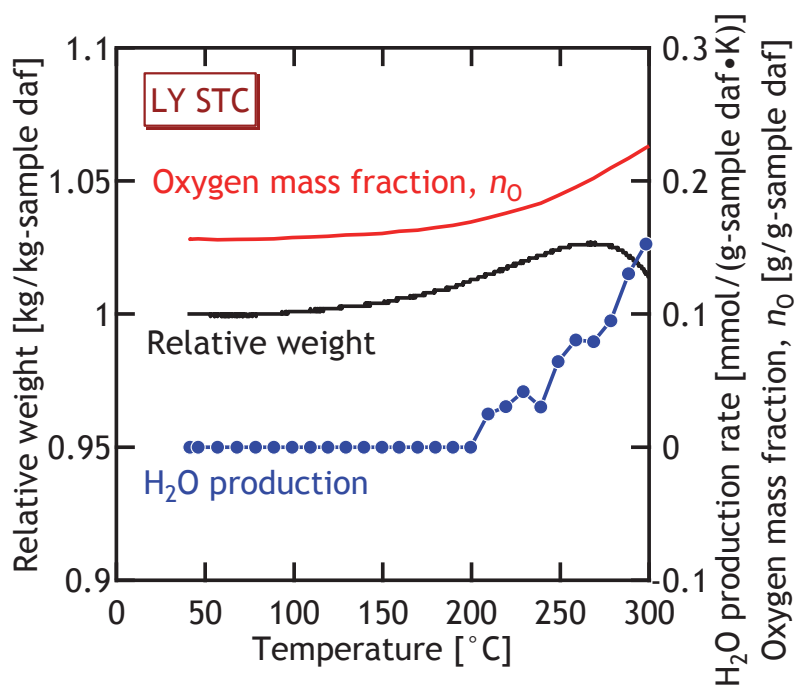


図 2. 6. LY STC の反応初期における重量変化, H_2O 生成速度および
固体酸素含有率

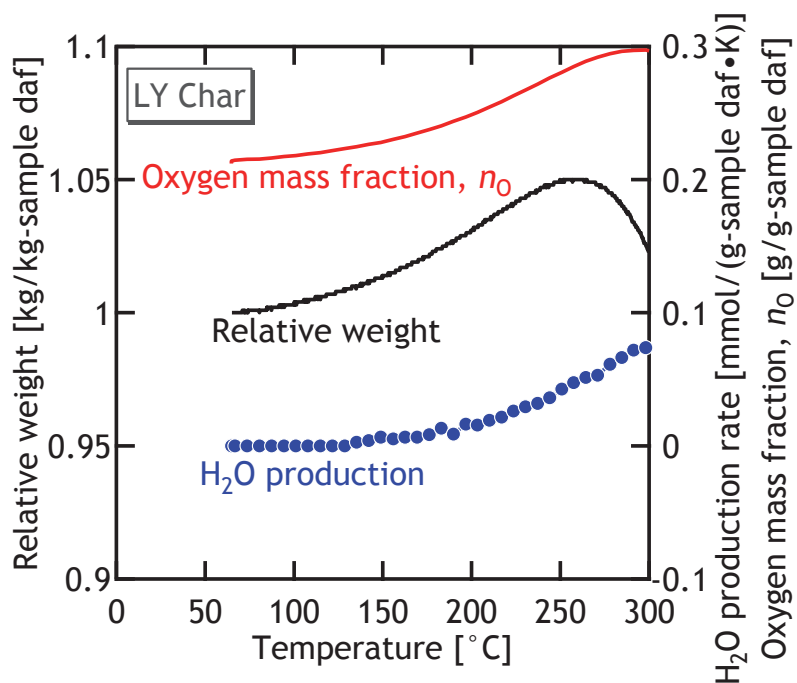


図 2. 7. LY Char の反応初期における重量変化, H_2O 生成速度および
固体酸素含有率

また, (1. 1)式により 300 °C 以下の酸化過程における固体生成物中の酸素含有率(n_o), 重量変化および H_2O 生成速度を図 2. 6 および図 2. 7 に示す. 固体生成物の重量増加時に酸素含有率が増加したことから, 酸素吸着が主に進行したことがわかる. また, H_2O の生成速度が増加するに伴い, 260 ~ 270 °C 以上では, 重量減少が見られたが, 酸素含有率は単調に増加しており, H_2O の生成に消費された量よりも多くの酸素が吸着したことがわかる. 300 °C において STC では酸素含有率が 0.17 g/g-sample から 0.23 g/g-sample に増加し, Char では酸素含有率が 0.21 g/g-sample から 0.30 g/g-sample に増加しており, 酸化前の重量基準で STC では 5 wt%, Char では 9 wt%の酸素が吸着したことを示している. つまり Char は 300 °C において STC の約 2 倍の量の酸素が吸着しており, 低温における酸素との反応性が高く, 主に固体中に酸素がとどまる酸素吸着が起こることが示唆される.

2. 3. 3. 前処理が低温酸化機構に与える影響

原炭と処理炭との構造の違いは, 含酸素官能基および脂肪族炭素の減少と芳香族炭素の増加が挙げられる. 前章の低温酸化機構と照らし合わせると, 原炭と処理炭との低温酸化挙動の違いは, 脂肪族炭素の量および含酸素官能基の量の違いに起因すると考えられる. いずれの処理炭も脂肪族炭素の量は減少したが含酸素官能基の多くが分解除去されており, 酸化の最初期は脂肪族炭素への酸素吸着であると考えられる.

一方, 原炭も脂肪族炭素を有しており, それらも処理炭の脂肪族炭素の酸化と同じ温度域で酸化が進行すると考えられる. また, LY 炭ではより低温から H_2O が生成したが, 脂肪族炭素の酸化のみが起こっていると考えられる処理炭の最初期では H_2O が生成しなかったことから, LY 炭の酸化の最初期には脂肪族炭素の酸化以外に H_2O が生成する反応も進行したと考えられる. LY 炭の最初期での重量減少と H_2O 生成は処理炭では見られなかった挙動であることから, 処理によって取り除かれた部分の酸化挙動であると考えられ

る。つまり、原炭の最初期での酸化には含酸素官能基の酸化による H_2O 生成も脂肪族炭素の酸化と同時に起こっていると推察される。

また、Char は STC よりも脂肪族炭素が多く存在しているだけでなく、表 2.1 に示したように細孔表面積が大きく、固体表面により多くの脂肪族炭素が存在していると考えられる。すなわち、Char は STC よりも多くの反応サイトを有していると考えられる。そのため、Char は酸素との反応性が STC よりも大きくなったと考えられる。

2.3.4. 自然発火性との対応

図 2.8 および図 2.9 に 250°C までの炭素 100 mol あたりの発熱量の積算値およびガス生成量を酸素消費量に対してプロットした。それらの図より 1.3.4 節と同様に求めた 200°C における酸素消費量、酸素原子 1 mol あたりのみかけの反応エンタルピー、石炭 1 kg あたりの断熱温度上昇を表 2.2 に示す。処理炭の酸素消費量は STC で $2.1 \text{ mol-O}/100 \text{ mol-C}$ 、Char で $5.6 \text{ mol-O}/100 \text{ mol-C}$ となった。 200°C 以下までに LY 原炭と反応した酸素の量は $4.6 \text{ mol-O}/100 \text{ mol-C}$ であることから、STC は原炭よりも低温における酸素との反応性が低くなったが、Char では原炭よりも低温での酸素との反応性が高くなった。

200°C でのみかけの反応エンタルピーは STC で -210 kJ/mol-O 、Char では -258 kJ/mol-O であり、LY 原炭の -145 kJ/mol-O よりもいずれも絶対値が大きくなった。このことから、 H_2O が生成する反応による発熱よりも石炭上に酸素が吸着する反応の発熱のほうが大きいことが示唆される。生成物に着目すると、いずれの試料も 200°C 以下での生成物は固体生成物と H_2O のみであった。 H_2O の選択率は LY 炭で 1 であったのに対して、STC で 0.29、Char で 0.20 であった。処理炭のみかけの反応エンタルピーは H_2O 生成反応のものと酸素吸着のものとの和になっており、その割合は選択率に一致する。そこで、 H_2O 生成反応のエンタルピーが原炭のものと同じであると仮定すると、酸素吸着のエンタルピーは STC では -237 kJ/mol-O 、Char では -286 kJ/mol-O であった。これらの値は Kaji

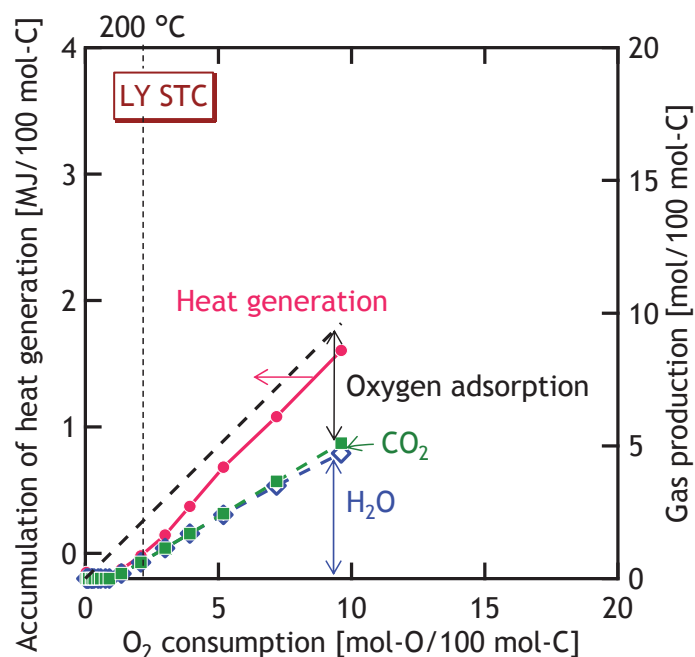


図 2. 8. LY STC の酸素消費量, 総発熱量およびガス生成量

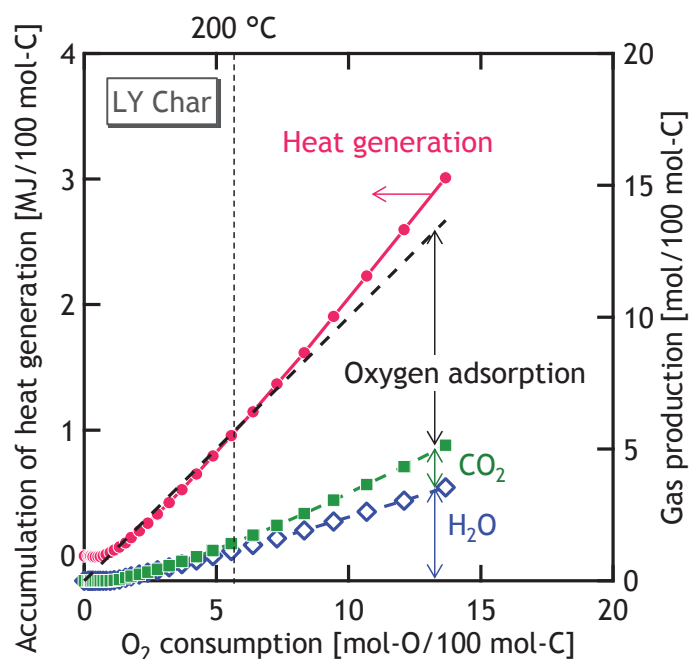


図 2. 9. LY Char の酸素消費量, 総発熱量およびガス生成量

ら^[5]が報告している酸素吸着の反応エンタルピーである $-157 \sim -188 \text{ kJ/mol-O}$ や Bradbury ら^[6]が報告している酸素吸着の反応エンタルピーである $-146 \sim -230 \text{ kJ/mol-O}$ よりも絶対値が大きい. また, グラファイトの完全酸化($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)の反応エンタルピー

表 2.2. 各試料の 200 °C までの酸素消費量, 反応エンタルピーおよび断熱温度上昇

Sample	Oxygen consumption [mol-O/100 mol-C]	Accumulation of heat generation [MJ/100 mol-C]	Apparent enthalpy of reaction, $\Delta_r H_{app}$ [kJ/mol-O]	Adiabatic temperature increase, ΔT_{ad} [°C]
LY	4.6	0.7	- 145	317
LY STC	2.1	0.4	- 210	120
LY Char	5.6	1.1	- 258	480

である-197 kJ/mol-O や, メタンの完全燃焼反応($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)の反応エンタルピーである-223 kJ/mol-O よりも絶対値が大きい値を取っている. 反応物が同じ場合, 反応エンタルピーの絶対値が大きくなるほど, 生成物はより安定な構造を作ると考えられる. そのため, その部分のさらなる酸化は生じにくくなると考えられる. Char の酸素吸着の反応エンタルピーの絶対値は非常に大きな値を取っているため, Char に吸着した酸素は安定な構造を取り, さらなる酸化, たとえば H_2O が生成するような反応は生じにくくなると考えられる.

ここで, 同じような反応が起こる場合にはそれらの活性化エネルギーがあまり変わらないので, 反応速度の比は温度によって変化せず, 昇温速度や断熱温度上昇の計算に用いる反応の温度範囲は断熱温度上昇の大小にはあまり影響を及ぼさないと考えられる. しかし, 原炭と処理炭とでは, 低温酸化の初期で起こる反応が異なるため, それらの反応の活性化エネルギーが異なり, 反応速度の比が温度によって変化するため, 昇温速度を変化させた際に, 断熱温度上昇の大小関係が変わるおそれがある. そのため, 原炭と処理炭との自然発火性の大小は, 断熱温度上昇が目安となりうるが, より厳密に比較するには低温での発熱速度, すなわち酸化の初期に起きている反応の低温における反応速度が重要になると考えられる.

200 °C 以下での試料の断熱温度上昇は, STC は 120 °C と, Char の 480 °C や原炭の 317 °C よりも著しく小さな値をとった. このことから STC は原炭や Char よりも自然発火性が低いと思われる. これは STC の細孔表面積が小さく酸素のアクセスが抑制されたために, 原炭や Char よりも酸素吸着量が小さくなったためであると考えられる. このことから, 自然

発火抑制には脂肪族炭素や含酸素官能基といった酸素と反応しやすい部分を取り除くだけでなく、酸素のアクセスそのものを抑えることが有効であることが示された。さらに、三浦らによって提案された溶剤処理法は自然発火抑制法として有効である可能性が示唆された。

2.4. 結言

酸素との反応性が高い脂肪族炭素および含酸素官能基を取り除くことによる自然発火抑制を目指し、溶剤処理および熱分解処理による前処理が低温酸化挙動におよぼす影響を検討した。いずれの処理炭も脂肪族炭素および含酸素官能基が減少し、溶剤処理炭では細孔表面積が減少し、熱分解処理炭では細孔表面積が増加した。

いずれの処理炭も似たような低温酸化挙動を示し、初期段階では脂肪族炭素への酸素吸着による重量増加がみられた。STC と比較して、Char は重量増加量が大きく、またより低温で H_2O が生成したことからSTCよりも低温における酸素との反応性が高いことが示唆された。また Char のほうがより低温から発熱速度が正の値になった。原炭の低温酸化挙動と比較すると、原炭のほうがより低温から H_2O が生成しており、原炭の低温酸化の最初期には含酸素官能基の酸化による H_2O の生成と脂肪族炭素上への酸素の吸着がある可能性が示唆された。

原炭および処理炭の自然発火性を比較すると、STC は原炭よりも自然発火性が著しく低くなった。これは、脂肪族炭素の量と細孔表面積の影響であると考えられる。STC は脂肪族酸素がより少なく、細孔表面積が最も小さいために酸素のアクセスが抑制され低温酸化性が小さくなったので、反応エンタルピーの絶対値が原炭より大きいにもかかわらず、自然発火性が原炭より小さくなったと考えられる。以上より、自然発火性の抑制には酸素との反応性の高い部分を取り除くだけでなく、酸素のアクセスを抑制することが重要であり、溶剤処理はそれらを実現し、自然発火抑制処理として有効である可能性が示された。

参考文献

- [1] Miura, K., Hasegawa, Y., Ashida, R., Upgrading of brown coal using solvent extraction at high temperature, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, **2009**, 54–2, 870–871.
- [2] Li, X., Hasegawa, Y., Morimoto, M., Ashida, R., Miura, K., Conversion of low-rank coals into upgraded coals and extracts having similar chemical and physical properties using degradative solvent extraction, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, **2010**, 55–2, 212–214.
- [3] Mott, R. A., Spooner, C. E., The calorific value of carbon in coal: The Dulong relationship, *Fuel*, **1949**, 10, 226–231, 242–251.
- [4] Medek, J., Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm, *Fuel*, **1977**, 56, 131–133.
- [5] Kaji, R., Hishinuma, Y., Nakamura, Y., Low temperature oxidation of coals – a calorimetric study, *Fuel*, **1987**, 66, 154–157.
- [6] Bradbury, A. G. W., Shafizadeh, F., Role of oxygen chemisorption in low-temperature ignition of cellulose, *Combustion and Flame*, **1980**, 37, 85–89.

第 3 章 溶剤処理法の脱水・改質を伴う自然発火抑制法としての利用可能性

3. 1. 緒言

低品位炭の有効利用のためには、図 0. 1 に示したように自然発火性の抑制だけでなく脱水が必要不可欠である(Level 1). また、エネルギー源としての利用を考えた場合、改質処理による発熱量の向上が求められる(Level 2). さらに工業的に利用するためには自然発火抑制処理、脱水処理、および改質処理はエネルギーロスが少ない処理であることが望まれる. 前章より Loy Yang 炭を三浦らの提案した溶剤処理法^[1, 2]を用いることで得られた溶剤処理炭は自然発火性が抑制されており、自然発火抑制法として溶剤処理が有効である可能性が示唆された. また、得られた処理炭は効率的に脱水・改質され、低品位炭の有効利用法として期待される. この溶剤処理が実用的に利用されるには、脱水・改質および自然発火性の抑制が同時に実現できることと、幅広い原料に対して適用可能であることの 2 点が重要である.

そこで、本章では溶剤処理法が Level 2 に相当するような低品位炭の有効利用法であるかをバイオマスから瀝青炭までの炭素資源に対して処理を施すことで検討した. また、熱分解処理との比較から溶剤を用いることによる反応の違いを検討した. さらに、溶剤処理

表 3. 1. 用いた試料の性状

Sample (Abbrev.)	Elemental composition [wt% d. a. f.]				Proximate analysis [wt% d. b.]			Moisture [wt% a. r.]	HHV [MJ/kg]
	C	H	N	O (diff)	VM	FC	Ash		
White Haven (WH)	81.5	5.4	1.9	11.2	28.8	64.9	6.3	3.8	33.4
Tanito Harum (TH)	73.1	5.2	1.5	20.2	39.4	51.3	9.3	11.9	29.6
Adaro (AD)	70.0	5.2	1.7	23.2	44.8	52.5	2.7	16.6	27.7
Pendopo (PD)	68.5	5.0	1.0	25.5	53.8	37.5	8.7	58.8	26.7
Loy Yang (LY)	68.2	4.6	0.6	26.5	48.1	50.2	1.7	57.8	25.9
Belarus Peat (BP)	58.9	4.9	3.3	32.9	53.3	35.1	11.7	30.2	22.5
Rice Straw (RS)	46.5	5.6	0.4	47.5	68.9	18.1	13.0	5.7	18.0

試料を3つのフラクションに分離し、溶剤処理試料の性状を詳細に検討した。用いた試料のうち、2種類の褐炭については溶剤処理炭の酸素吸着挙動を測定した。

3.2. 実験

3.2.1. 試料の調製

(1) 使用した試料

使用した試料は、瀝青炭であるオーストラリア産の White Heaven 炭(WH)、亜瀝青炭であるインドネシア産の Tanito Harum 炭(TH)および Adaro 炭(AD)の2種類、褐炭であるインドネシア産の Pendopo 炭(PD)およびオーストラリア産の Loy Yang 炭(LY)の2種類、泥炭であるベラルーシ産の Belarus Peat (BP), およびバイオマスである日本産の稲わら(RS)の9種類である。各試料の性状を表3.1に示す。炭素含有率は81.5～46.5 wt%, 酸素含有率は11.2～47.5 wt%と幅広い値をとっている。また、褐炭は非常に高い含水率を有している。

(2) 溶剤処理

溶剤処理に用いた装置概略を図3.1に示す。2.2.1項(2)と同様に、試料約15 g-a. r.を1-メチルナフタレン 200 cm³中で350 °Cにおいて1時間処理することで溶剤処理試料(Solvent Treated Product; STP)を調製した。また、STPの性状を詳細に検討するため、350 °Cで1時間保持したのちに、圧力容器下部のバルブを開き、目開き0.5 mmのフィルターにより処理温度で溶剤に溶けている成分と溶剤に不溶な成分に濾過分離した。溶剤に溶けている成分は室温に冷却後、吸引濾過を用いて室温において溶剤に溶けてい

る成分と析出する成分に分離し、室温でも溶剤に溶けている成分はロータリーエバポレーターで 140 °C, 2 kPa 以下で溶剤と分離した。処理温度で溶剤に不溶な成分を Residue, 処理温度では溶剤可溶だが室温で析出する成分を Deposit, および室温でも溶剤可溶な成分を Soluble と呼ぶ。STP は Residue, Deposit, Soluble の混合物と考えることができる。

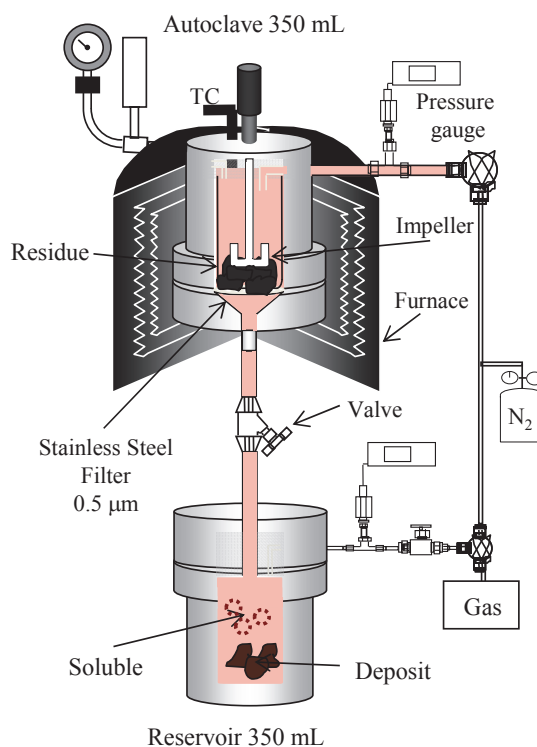


図 3.1. 溶剤処理に用いた装置概略

(3) 熱分解処理

溶剤を用いた効果を確認するために比較対象として同じ試料のバッチ熱分解処理を行った。熱分解処理には図 3. 2 に示すように SUS 製の 1/2 インチ管(長さ 10 cm)で作製した反応器を用いた。反応器に試料約 2 g-a. r.を充填し、反応器内窒素でパージしたのちに、流動砂浴に入れ、350 °C まで昇温し、1 時間処理した。処理後の反応器は水をためたバケツに入れて急冷し、生成ガスはガスバッグに回収するとともに、固体生成物である

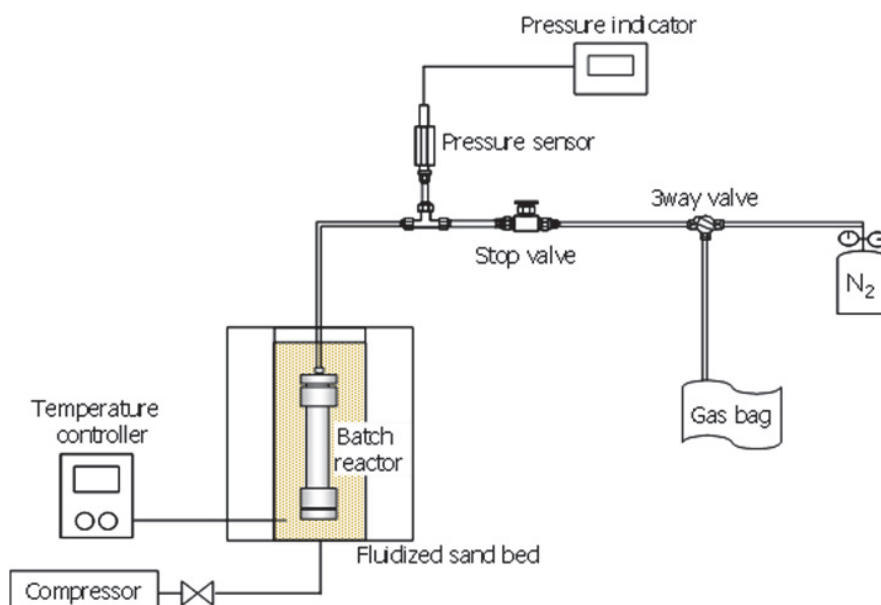


図 3.2. 熱分解処理に用いた装置概略

熱分解炭(Batch Char)を回収した。

3.2.2. 生成物の性状分析

前章2.2.2項と同様に生成物のガス生成物、工業分析値、元素組成、炭素形態分布および細孔表面積を測定した。また、元素組成から(2.1)および(2.2)式により発熱量を推算した。

さらに、固体生成物の FT-IR スペクトルを KBr 錠剤法で測定した。粉末状 KBr 試料(120-63380, キンダ化学)約 500 mg に試料約 2.5 mg-d. a. f.を混ぜて、乳鉢で試料を細かく、均一になるように混合し、真空乾燥機で真空中、80 °C で 30 分間乾燥した。乾燥後の試料を 200 mg 量りとり、油圧式 KBr 錠剤成型器(200-32010, 島津 GLC)により、20 MPa で 10 分間保持したのち 64 MPa で 30 分間保持し、ペレットを作製した。1000 ~ 4000 cm⁻¹の透過スペクトルを 64 回測定し、その平均を試料のスペクトルとした。得られたスペクトルは Beer の式により、吸収スペクトルに変換した。

3. 2. 3. 65 °C における酸素吸着挙動

2 種類の褐炭, LY 炭および PRB 炭の原炭, 溶剤処理試料および熱天秤中ヘリウム雰囲気下で 350 °C で 1 時間熱処理した熱分解炭(Char)について低温における酸素との反応性を評価した. Soluble は低温で揮発するため, 前章のような昇温過程では, 酸化とともに揮発も起こり, 酸化挙動のみの測定が困難となる. そこで, 等温過程における酸化挙動より低温酸化性を評価した. 測定には, 1. 2. 1 項の図 1. 1 に示したマイクロガスクロマトグラフを直結した熱天秤を用いた. 低温酸化性の評価に用いた温度プロファイルを図 3. 3 に示す. 試料約 10 mg-d. a. f.を熱天秤に入れ, ヘリウム流通雰囲気のもと, 原料および Char は 20 K/min で 110 °C まで昇温し 30 分間保持することで水分を, 溶剤処理を施した試料は 20 K/min で 250 °C まで昇温し保持なしで残存する溶剤をそれぞれ取り除いた. その後, 65 °C まで冷却し, 温度が安定したのち, 雰囲気ガスをヘリウムから模擬空気(22 % O₂/He)に切り替え, 2 時間保持した. 生成ガスは 80 秒間隔で測定し, MS-5A と PPQ のカラムを用いて H₂, CH₄, CO, CO₂ および H₂O を定量した. 65 °C での保持期間において重量変化およびガス生成量から正味の酸素吸着量(q_0)の経時変化を求めた. 本章で用いる酸素吸着量 q_0 と第 1 章および第 2 章で用いた酸素含有率 n_0 の間には以下の関係が成り立つ.

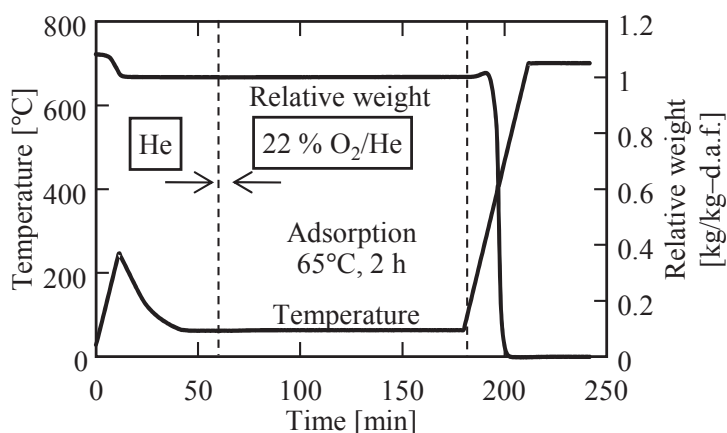


図 3. 3. 酸素吸着量の測定例(STP)

$$q_O = n_O - n_{O,0} \quad (3.1)$$

ここで, $n_{O,0}$ は酸化開始時の酸素含有率である. 本研究では, 模擬空気雰囲気中に切り替えてから2時間後の酸素吸着量($q_{O,2h}$)の値を低温における酸素との反応性の評価指標とした.

3.3. 結果と考察

3.3.1. 生成物の収率

図3.4に各試料から得られた生成物の収率を示す. H_2O は酸素収支より, 熱分解処理で得られる液体の生成物である Tar は物質収支よりそれぞれ求めた. 溶剤処理試料(STP)は濃赤色の破線で囲んだ部分に相当し, その中に, Residue, Deposit, Solubleの割合を示した. ただし, BP および RS は溶剤処理でも1-メチルナフタレンと同程度の沸点をもつ生成物(Liquid 成分と記す)も生成するため, Liquid 成分と H_2O の量を別々に求めることが困難である. そのため, BP および RS では, Liquid 成分と H_2O の量を合算して求め

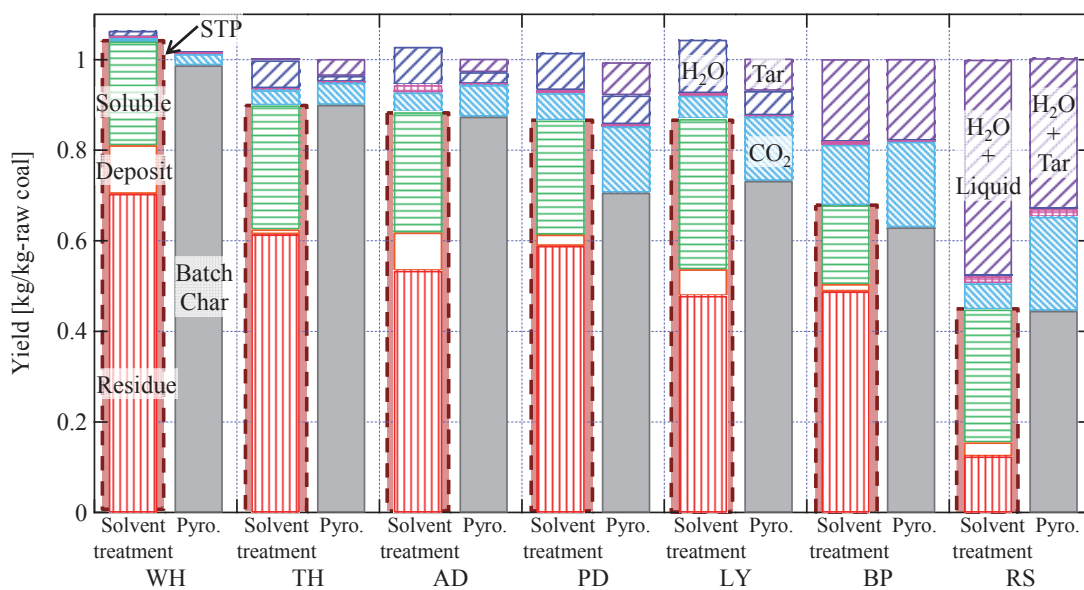


図 3.4. 各試料の溶剤処理および熱分解処理の収率

た. WH 炭ではほとんど変化が見られず, 本研究で用いた溶剤処理および熱分解処理の条件はバイオマス, 褐炭および亜瀝青炭に対して有効であることが示唆された. 原料の炭素含有率が大きいほど STP および熱分解試料(Batch Char)の収率が大きくなる傾向が見られ, ガスの収率が小さくなった.

溶剤処理に着目すると, 固体生成物である STP とそのフラクションである Residue, Deposit および Soluble はいずれも完全に脱水されていた. 処理中の主なガス生成物は CO₂ であり, より質の低い原料ほど多くの CO₂ が生成した. Residue, Deposit および Soluble について比較すると, BP を除くと炭素含有率が小さいほど溶剤可溶成分である Deposit および Soluble の割合が大きくなる傾向が見られた. また, 熱分解処理に着目すると, 原料の質が低いほど Batch Char の収率が小さく, Tar 成分の収率が大きくなった. 溶剤処理と熱分解処理を比較すると, すべての試料で, STP の収率が Batch Char の収率を上回り, 熱分解処理では Tar として揮発してしまう成分の一部を溶剤処理では固体成分として回収できることを示している.

3.3.2. 処理試料の元素組成, 発熱量

表 3.2 に固体生成物の元素組成, 元素比, 収率および発熱量を示す. WH では STP と原料の元素組成はあまり変わらなかったが, それ以外の試料では STP はいずれも炭素含有率が 74 wt%以上と原料より大きく, 酸素含有率が 18 wt%以下と原料より大幅に小さくなった. Mott-Spooner 式^[3]により算出した処理試料基準の発熱量は 30 MJ/kg 程度となっており, 亜瀝青炭程度にまで改質されたことがわかった. さらに, 瀝青炭から褐炭までの試料では STP の原料基準の発熱量が原料よりも大きくなっており, 溶剤処理によってエネルギーロスのない効率的な改質が行われたことが示された. 一方, BP および RS では原料基準の発熱量が原料よりも減少し, Liquid 成分が回収できなかったためにエネルギーロスが生じたと考えられる.

また, Residue, Deposit および Soluble を比較すると, 溶剤不溶成分である Residue は炭素含有率が 68 ~ 83 wt%, 酸素含有率が 10 ~ 30 wt%と原料により大きな違いがみられ, 原料の質が低くなるにつれて, 炭素含有率は減少し, 酸素含有率は増加した. 一方, 溶

表 3.2. 各生成物の元素組成, 元素比, 収率および高位発熱量

Sample	Fraction	Elemental composition [wt% d. a. f.]				Atomic ratio [—]		Yield [kg/kg d. a. f.]	HHV	
		C	H	N	O(diff)	H/C	O/C		[MJ/kg-product]	[MJ/kg-raw sample]
WH	Raw coal	81.5	5.4	1.9	11.2	0.78	0.10	—	33.4	33.4
	STP	84.3	5.1	1.5	9.2	0.72	0.08	1.040	34.1	35.5
	Residue	83.4	4.6	1.5	10.6	0.65	0.10	0.704	33.0	23.2
	Deposit	84.0	5.3	1.9	8.8	0.75	0.08	0.107	34.5	3.7
	Soluble	87.0	6.5	1.2	5.4	0.89	0.05	0.229	37.7	8.6
	Batch Char	81.9	5.0	1.3	11.7	0.73	0.11	0.988	33.0	32.6
TH	Raw coal	73.1	5.2	1.5	20.2	0.85	0.21	—	29.6	29.6
	STP	79.1	5.5	1.8	13.7	0.83	0.13	0.992	32.4	32.1
	Residue	77.7	4.6	2.1	15.7	0.70	0.15	0.614	27.3	16.7
	Deposit	75.7	5.1	2.0	17.3	0.80	0.17	0.106	26.6	2.8
	Soluble	83.6	7.6	1.0	7.8	1.08	0.07	0.272	36.7	10.0
	Batch Char	77.1	5.2	1.8	15.9	0.81	0.15	0.901	31.1	28.0
AD	Raw coal	70.0	5.2	1.7	23.2	0.88	0.25	—	27.0	27.0
	STP	78.7	5.1	1.2	15.0	0.77	0.14	0.888	31.0	27.5
	Residue	77.5	4.1	1.3	17.1	0.64	0.17	0.538	28.7	15.4
	Deposit	75.9	4.9	1.2	18.0	0.76	0.18	0.084	29.4	2.5
	Soluble	82.0	7.1	0.9	10.0	1.03	0.09	0.266	36.2	9.6
	Batch Char	75.8	4.9	1.2	18.1	0.77	0.18	0.875	29.9	26.1
PD	Raw coal	68.5	5.0	1.0	25.5	0.88	0.28	—	26.7	26.7
	STP	78.7	5.1	1.2	15.0	0.77	0.14	0.888	31.0	27.4
	Residue	74.9	3.9	1.5	19.6	0.63	0.20	0.589	29.6	17.4
	Deposit	77.7	4.9	1.4	16.0	0.75	0.15	0.025	30.9	0.8
	Soluble	81.8	7.5	0.7	10.0	1.09	0.09	0.252	36.6	9.2
	Batch Char	78.1	5.2	1.2	15.4	0.80	0.15	0.716	31.5	22.6
LY	Raw coal	68.2	4.6	0.6	26.5	0.81	0.29	—	25.9	25.9
	STP	78.6	4.9	0.9	15.6	0.74	0.15	0.888	30.6	27.4
	Residue	77.0	4.0	1.1	18.0	0.61	0.18	0.479	29.0	13.9
	Deposit	76.0	4.7	1.2	18.1	0.73	0.18	0.059	29.6	1.7
	Soluble	81.3	6.4	0.7	11.6	0.93	0.11	0.332	34.7	11.5
	Batch Char	78.8	4.7	0.9	15.6	0.72	0.15	0.733	31.0	22.7
BP	Raw coal	58.9	4.9	3.3	32.9	0.99	0.42	—	22.5	22.5
	STP	74.1	5.3	2.6	18.0	0.85	0.18	0.679	29.9	20.3
	Residue	71.0	4.4	2.7	21.9	0.74	0.23	0.488	27.1	13.2
	Deposit	78.2	5.6	3.6	12.6	0.85	0.12	0.016	32.4	0.5
	Soluble	82.3	7.7	2.4	7.6	1.12	0.07	0.174	37.6	6.5
	Batch Char	73.2	5.0	3.4	18.4	0.82	0.19	0.630	29.2	18.4
RS	Raw coal	46.5	5.6	0.4	47.5	1.44	0.77	—	18.0	18.0
	STP	78.4	6.2	1.1	14.4	0.94	0.14	0.448	31.9	14.3
	Residue	68.0	4.9	0.9	26.2	0.86	0.29	0.124	22.1	2.7
	Deposit	81.1	5.3	1.4	12.2	0.78	0.11	0.031	32.5	1.0
	Soluble	82.5	6.8	1.2	9.6	0.98	0.09	0.293	35.9	10.5
	Batch Char	77.7	6.0	0.8	15.5	0.93	0.15	0.446	32.5	14.5

剤可溶成分である Deposit は炭素含有率が 75 ~ 84 wt%, 酸素含有率が 8 ~ 18 wt%, Soluble は炭素含有率が 82 ~ 87 wt%, 酸素含有率が 5 ~ 12 wt% であり, 原料による違いはあまりみられなかった. 処理試料基準の発熱量は Residue では 30 MJ/kg 以下で原料の質が高くなるほど発熱量が増加したが, Deposit では 26 ~ 33 MJ/kg で原料の質が高くなるほど発熱量が減少する傾向がみられた. 一方, Soluble では 35 MJ/kg 以上であり, 原料による違いはあまりみられなかった.

Batch Char では炭素含有率が 73 ~ 82 wt%, 酸素含有率が 11 ~ 18 wt% であり, STP と比べて炭素含有率が小さく, 酸素含有率が大きくなった. 処理試料基準の発熱量は 29 ~ 33 MJ/kg と亜瀝青炭程度に改質されたが, 原料基準の発熱量は原料よりも小さくなり, Tar の生成に伴いエネルギーロスが生じたと考えられる.

図 3. 5 ~ 3. 11 に各処理における元素収支を示す. 図中の黒色破線は原料の炭素, 水素, 酸素の値を表す. 炭素収率は, 質の高い原料では Residue が大きく, 質の低い原料では Soluble が大きくなった. RS では Soluble の炭素収率が 52 % と半分以上を占めた. 一方, 固体生成物の酸素収率は小さく, STP について比較すると, Residue の酸素収率が大きく, Soluble, Deposit の酸素収率は小さくなった. 酸素収支を比較すると, 溶剤処理では H_2O が多く生成し, 熱分解処理では CO_2 が多く生成した. 石炭およびバイオマスにはカルボキシル基 2 分子からなる二重水素結合があり, 熱分解処理ではその 2 分子間で分解反応が起こり, 酸素架橋の形成と CO_2 の生成が進行し, 溶剤処理では, その結合の間に溶剤が浸透し, カルボキシル基同士の距離が離れることで, 酸素架橋が抑制され, 1 つのカルボキシル基で分解が起こり H_2O が生成したと考えられる.

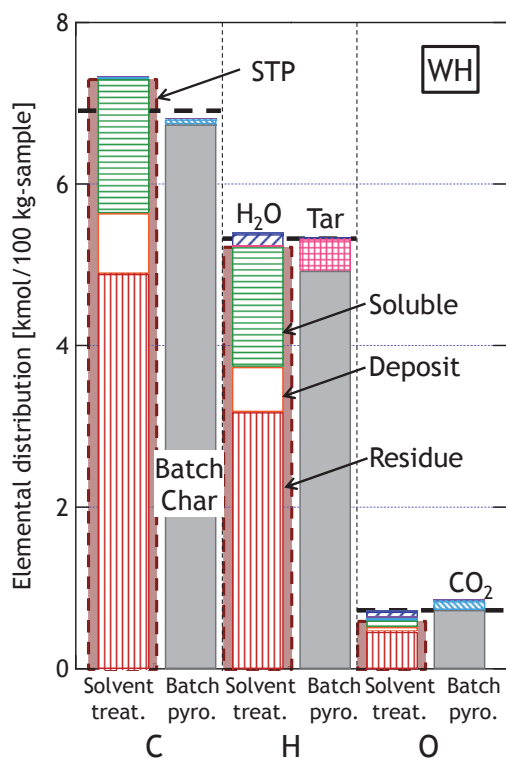


図 3.5. WH 炭の元素収支

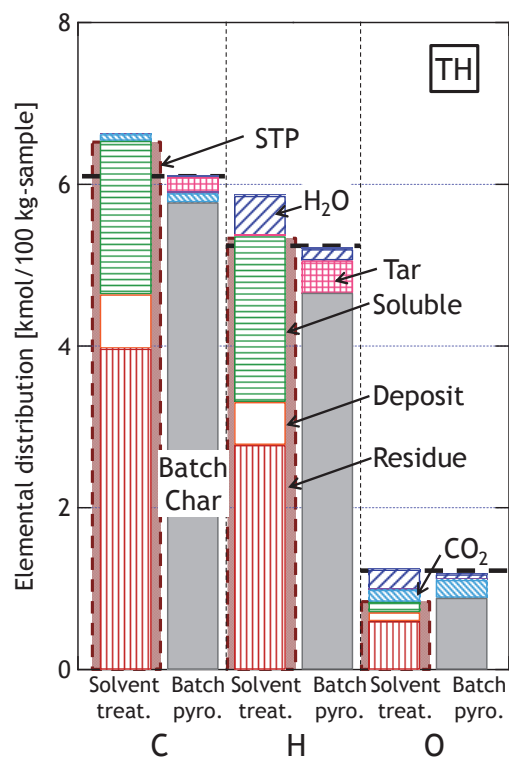


図 3.6. TH 炭の元素収支

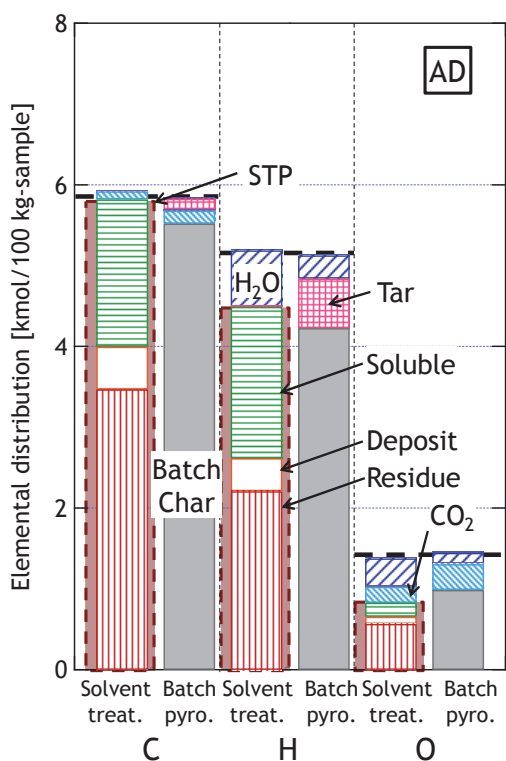


図 3.7. AD 炭の元素収支

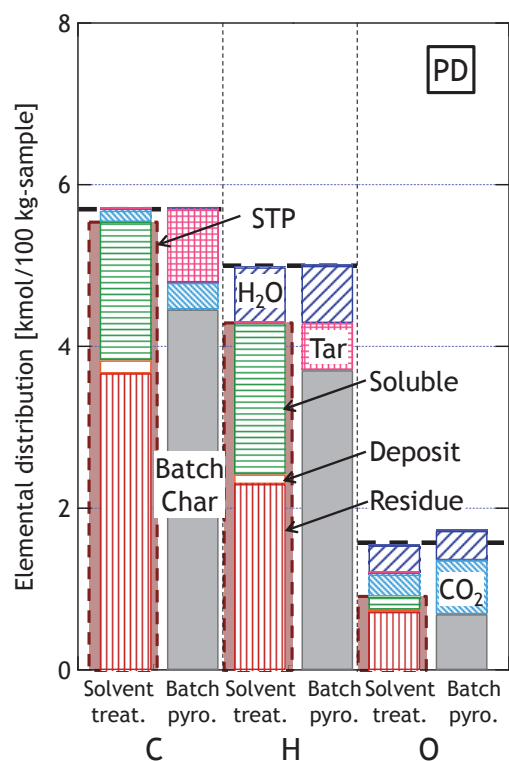


図 3.8. PD 炭の元素収支

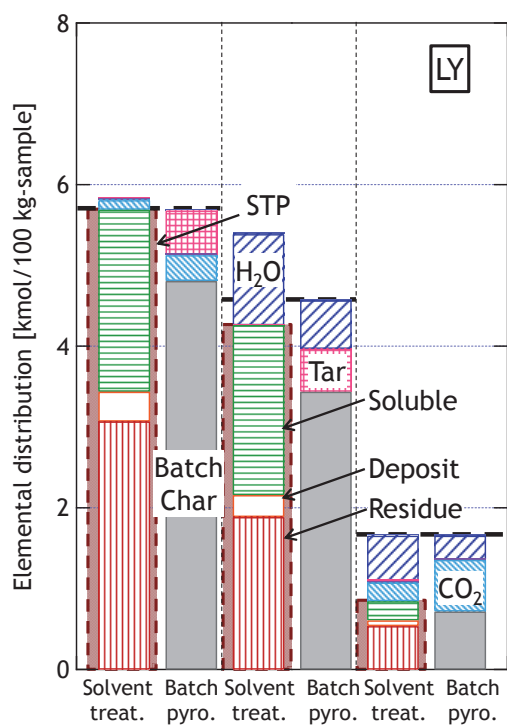


図 3.9. LY 炭の元素収支

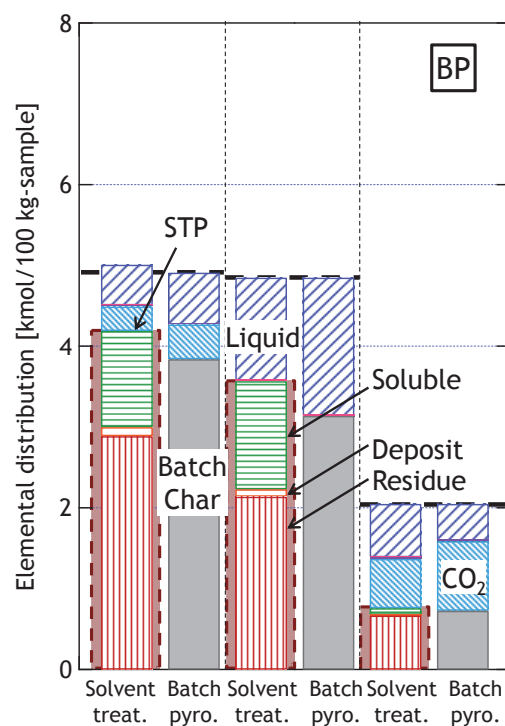


図 3.10. BP の元素収支

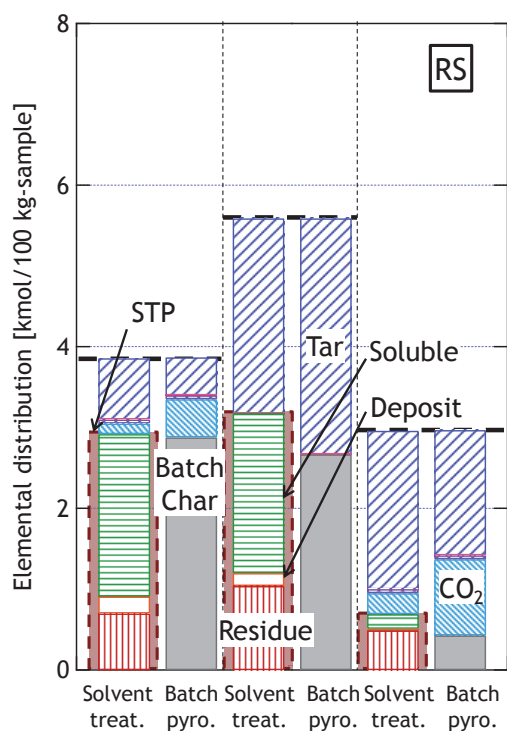


図 3.11. RS の元素収支

図 3.12 に原料および各生成物の H/C 比と O/C 比の関係を示す。図中の実線および破線は脱水、脱炭酸、脱メタンに対応する元素比の変化を表している。また、斜線部はコールバンドとよばれるもので、石炭の元素組成は石炭化の進行に伴い、脱水・脱炭酸によりコールバンドの右側から左上の向きに変化し、その後、脱メタン反応により、原点方向へ変化していくことが知られている^[4]。また、バイオマス(RS)から褐炭(LY)になる過程における組成変化の方向は脱水による組成変化と脱炭酸による組成変化の線の間にくており、バイオマスは主に脱水反応と脱炭酸反応により褐炭になることがうかがえる。原料は元素比が大きく異なるが、処理後の試料はResidueを除きそれぞれの成分同士は似たような元素比であった。Soluble は H/C がコールバンドから大きいほうへ、Residue はコールバンドから H/C が小さいほうへずれていたが、Deposit, STP および Batch Char の元素組成は瀝青炭である WH に近づいており、コールバンド近傍に分布していた。このことから、溶剤処理によって、いずれの試料も亜瀝青炭程度まで改質することができ、このとき自然界での石炭化の過程と同じような反応である脱水反応および脱炭酸反応が進行したことが示唆される。

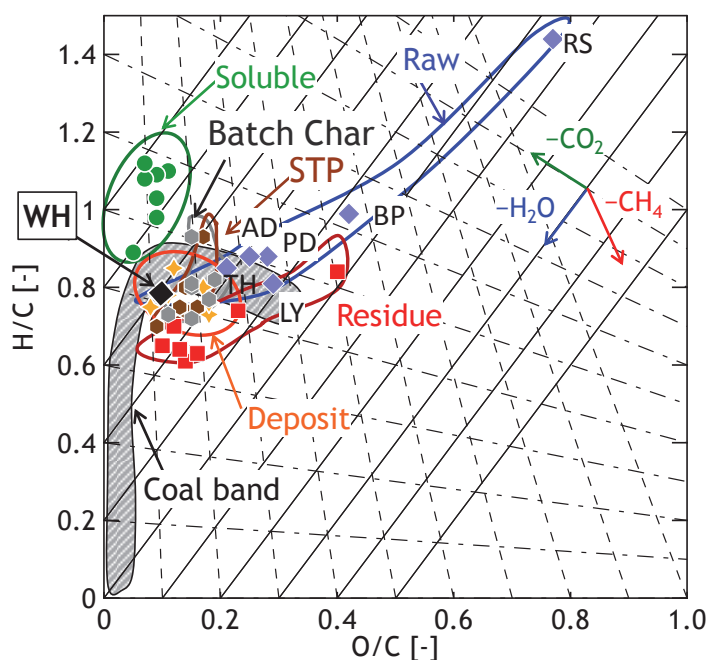


図 3.12. 各調製試料の元素比

3.3.3. 官能基量の変化

図 3.13 ~ 3.19 に原料, STP および Batch Char の IR スペクトルを示す. WH 炭では溶剤処理, 熱分解処理による変化がほとんど見られなかったが, それ以外の試料では STP, Batch Char とともにカルボキシル基に対応する 1750 cm^{-1} のピークおよび水酸基に対応する $2500 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ にあるブロードなピークが減少した. また, STP では 1600 cm^{-1} にある芳香族炭素に対応するピークが増加したが, Batch Char では芳香族炭素に対応するピークが減少した. このことから, 溶剤処理では, 褐炭だけでなく亜瀝青炭からバイオマスまでの幅広い原料について, 前章で示したような含酸素官能基が分解し芳香族炭素が生成する反応が進行したと考えられる. 一方, 熱分解処理では芳香族炭素の増加がみられず, 芳香族炭素を有する低分子量成分が Tar として生成したと考えられる.

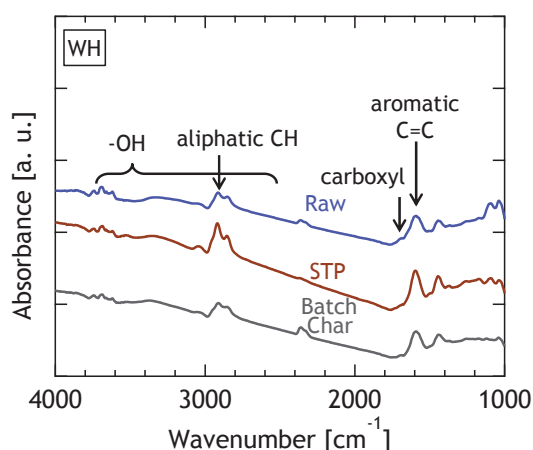


図 3.13. WH 炭と処理炭の FT-IR スペクトル

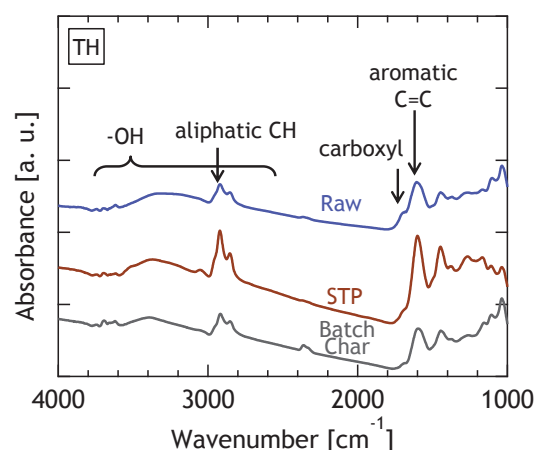


図 3.14. TH 炭と処理炭の FT-IR スペクトル

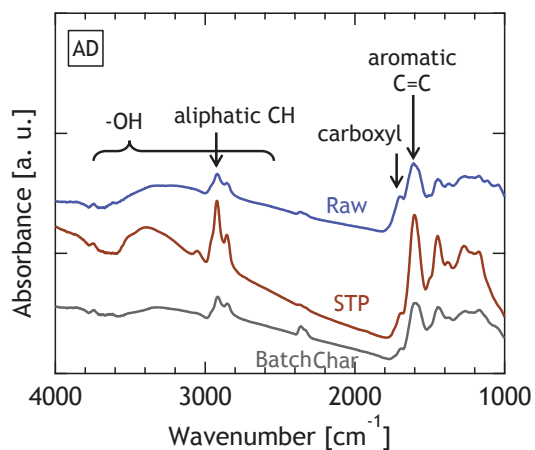


図 3.15. AD 炭と処理炭の
FT-IR スペクトル

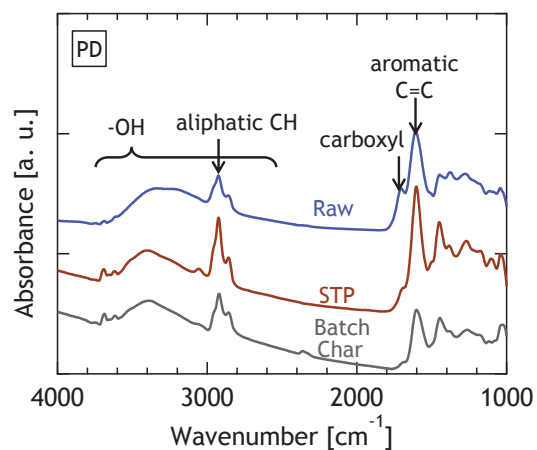


図 3.16. PD 炭と処理炭の
FT-IR スペクトル

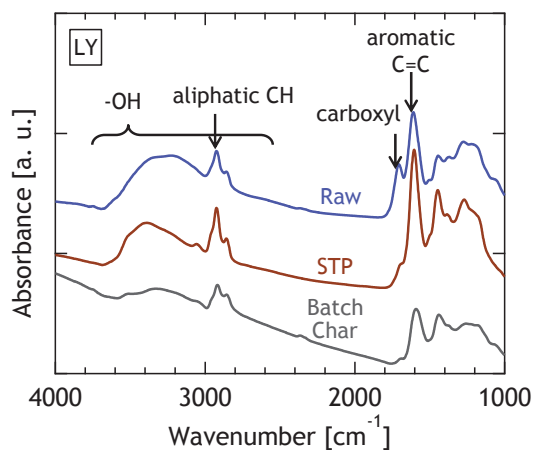


図 3.17. LY 炭と処理炭の
FT-IR スペクトル

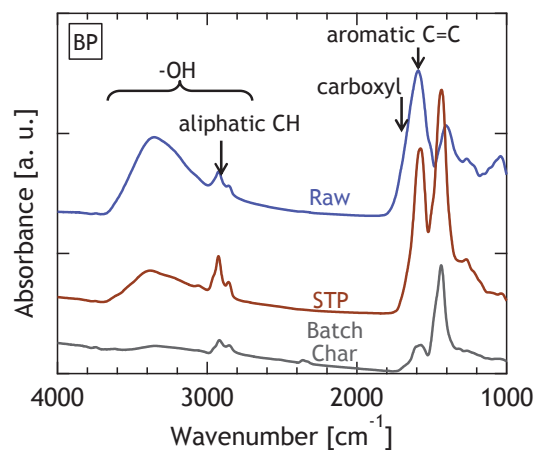


図 3.18. BP と処理試料の
FT-IR スペクトル

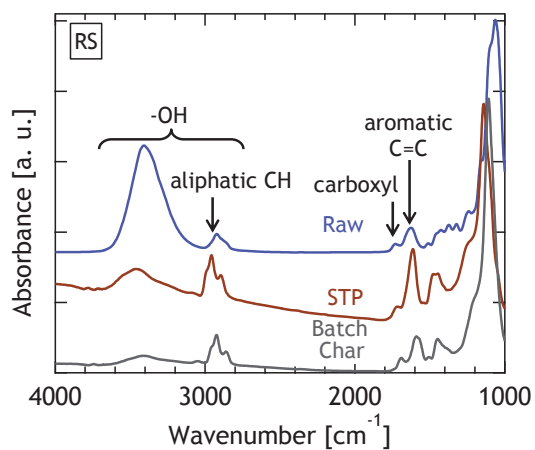


図 3.19. RS と処理試料の
FT-IR スペクトル

3.3.4. 酸素吸着挙動(LY 炭, PD 炭)

図 3.20 および図 3.21 に LY 炭および PB 炭から調製した各試料の 65 °C における酸素吸着量の経時変化を示す. 65 °C における酸化過程ではガスの生成は観測されず, 重量増加のみが生じた. そのため, この過程では, ガスの生成を伴う酸化は起こらず, 酸素

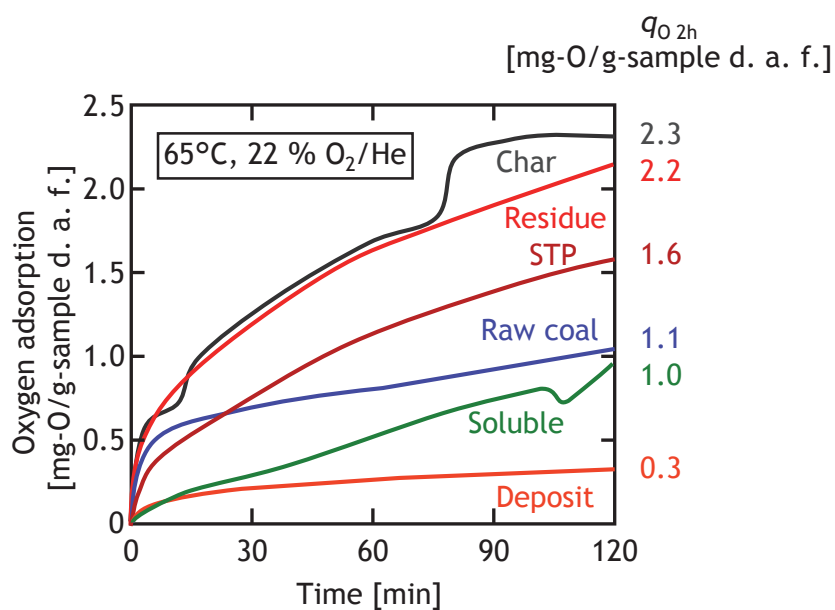


図 3.20. LY 炭から調製した試料の酸素吸着挙動

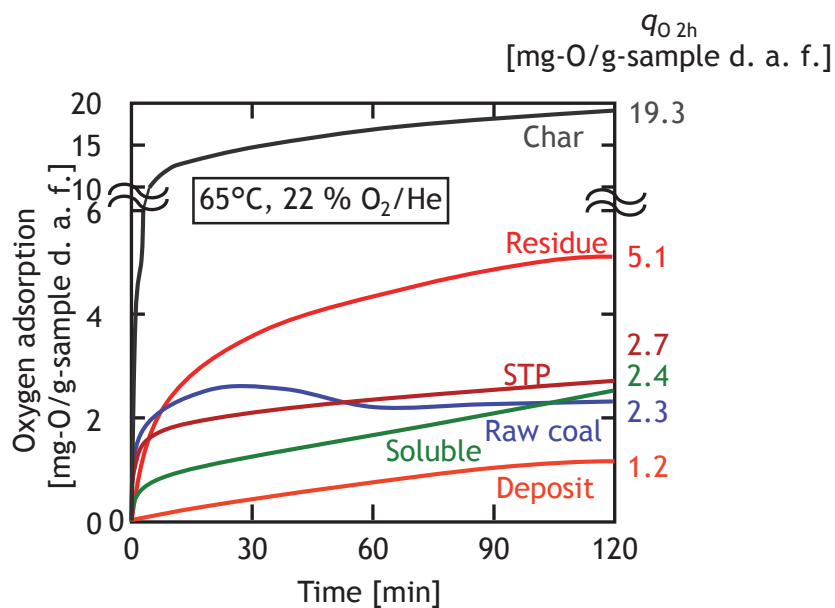


図 3.21. PD 炭から調製した試料の酸素吸着挙動

吸着のみが進行したことを示している。原炭, STP, および Char について $q_{0, 2h}$ の値を比較すると, LY 炭, PD 炭ともに原炭が最も小さく, Char が最も大きくなった。このことより, STP は Char よりも取り込んだ酸素の量が少なく, 低温における酸素との反応性が小さいことを示唆している。いずれの原炭も模擬空気雰囲気に取り替えてから 30 分でほぼ一定の値になり, Char は模擬空気雰囲気に切り替えたあとすぐ, 迅速に酸素が吸着し, 30 分以降も緩やかに酸素吸着量が増加した。STP の各フラクションについて原炭の $q_{0, 2h}$ と比較すると, Deposit では半分程度まで小さく, Soluble では同程度になり, Residue では 2 倍程度まで大きくなった。溶剤可溶成分である Deposit および Soluble は, 模擬空気雰囲気に切り替えてすぐの酸素吸着速度が小さく, 30 分以降では Deposit の酸素吸着速度が緩やかになったが, Soluble の酸素吸着量は単調に増加した。STP の酸素吸着挙動は Residue, Deposit および Soluble の酸素吸着挙動を足し合わせたような挙動を示し, Residue より $q_{0, 2h}$ が小さくなったが Deposit および Soluble よりは $q_{0, 2h}$ が大きくなった。溶剤可溶成分である Deposit および Soluble は大幅に酸素の取り込み量が減少していることから, 溶剤処理により得られた溶剤可溶成分は低温における酸素との反応性が低いと考えられる。

低温酸化の要因は種々のものが提案されており, 化学的な要因の一つとして脂肪族炭素の量^[5]が, 物理的な要因の一つとして細孔表面積^[6]が挙げられる。表 3.3 に LY 炭から調製した各試料の酸素吸着量, 脂肪族炭素含有率および細孔表面積を示す。脂肪族炭素含有率は ^{13}C -NMR スペクトルより算出した。脂肪族炭素含有率は Residue で最も小さく, Soluble が最も大きくなった。第 1 章で明らかにしたように, 脂肪族炭素は酸素との反応性が高いので, 脂肪族炭素含有率のみで比較すると, Soluble の $q_{0, 2h}$ が最も大きくなると思われる。一方, Soluble や Deposit は細孔表面積が非常に小さくなった。これは溶剤可溶成分の有する軟化溶解性に起因するものだと考えられる。細孔表面積が小さくなると, その分酸素のアクセスが抑制され, 酸素との反応性が小さくなると考えられる。したがって, 細孔表面積のみで比較すると, 溶剤可溶成分の $q_{0, 2h}$ が小さくなると思われる。また, STP は Residue や Char よりも細孔表面積が小さくなった。これは, 処理温度では溶融していた

表 3. 3. LY 炭から調製した各試料の酸素吸着量，脂肪族炭素含有率
および細孔表面積

Deposit や Soluble が Residue の細孔を塞いだためであると考えられる．以上より，処理炭

	Oxygen adsorption, $q_{O, 2h}$ [mg-O/g-sample]	Aliphatic carbon concentration, C_{al} [mol-C/kg-sample]	Pore surface area S_p [m ² /g-sample]
Raw coal	1.1	19.1	174.1
STP	1.6	11.9	66.0
Residue	2.2	6.6	151.8
Deposit	0.3	13.8	30.3
Soluble	1.0	22.2	18.7
Char	2.3	14.5	206.2

の酸素の取り込み量には細孔表面積の寄与が大きいと考えられる．Soluble は脂肪族炭素を多く有するが細孔表面積が非常に小さく酸素のアクセスが抑制されたために $q_{O, 2h}$ が小さくなり，Deposit は脂肪族炭素含有率，細孔表面積のどちらも小さくなったので $q_{O, 2h}$ が著しく小さくなったと考えられる．また，STP の $q_{O, 2h}$ が Residue および Char より小さくなったのは，溶剤可溶成分により細孔が閉塞し，酸素のアクセスを抑制したためと考えられる．また，PD 炭より調製した試料の酸素吸着挙動も LY 炭と同様の説明が当てはまる．

なお，本実験では前章よりも低温における酸素との反応性を測定し，酸素吸着のみが観察されたが，本項で観察された酸素吸着の生成物が安定であるかどうかについては区別できない．すなわち，本実験では低温で測定しているため酸素吸着に続く反応の速度が非常に低く，少し温度が上昇した際にその生成物がさらに酸化されるかどうかはわからない．前章で議論した 200 °C 以下における原炭の酸化は酸素吸着に加え H₂O の生成も含むため酸素消費量が溶剤処理試料よりも大きくなり，本実験では酸素吸着のみで H₂O の生成が含まれていないため $q_{O, 2h}$ が STP よりも小さくなったと考えられる．また，自然発火性の議論には酸素との反応性だけでなく，反応に伴う発熱が重要であるため，本項の酸素吸着量のみでの自然発火性の議論は困難である．自然発火性の議論を行うためには，反応初期での発熱速度の定式化，すなわち低温で生じる酸化の反応速度の定式化

およびその反応エンタルピーの導出が重要である。

3.4. 結言

自然発火抑制法としての利用可能性が示唆された溶剤処理法について種々の石炭およびバイオマスに対してこの処理を施し、溶剤処理法が幅広い炭素資源に対して、自然発火抑制と脱水・改質とを同時に実現できるかを検討した。本研究で用いた溶剤処理の条件では、すべての試料に対して脱水および改質効果がみられた。なかでもバイオマス、泥炭および褐炭を亜瀝青炭と同程度の発熱量に改質できることがわかった。また、褐炭や亜瀝青炭、瀝青炭では、炭素および水素のロスが少なく、酸素が大幅に除去されるため、溶剤処理試料の原料基準の発熱量は原料の発熱量よりも大きく、効率的な改質が実現された。溶剤処理試料を分離し得られた3種類のフラクションである Residue, Deposit および Soluble について比較すると、質の低い原料ほど室温においても溶剤可溶な Soluble の割合が増加し、溶剤不溶成分である Residue の割合が減少した。処理炭の FT-IR スペクトルを比較することで処理中の固体生成物の構造変化を調べた結果、溶剤処理および熱分解処理ともに水酸基およびカルボキシル基が減少しており、溶剤処理では芳香族炭素が増加し、熱分解処理では芳香族炭素のピークが減少した。このことから溶剤処理は処理中で芳香環が生成し、熱分解処理では芳香族炭素を含む Tar が生成することが分かった。

また、2種類の褐炭およびそれらから調製した試料について 65 °C における酸素吸着挙動を観察した。溶剤処理試料は熱分解試料よりも2時間後の酸素吸着量 $q_{O, 2h}$ が小さくなったが、原炭よりもわずかに大きくなった。また、溶剤可溶成分である Soluble および Deposit は $q_{O, 2h}$ が大幅に小さくなった。これは溶剤可溶成分が軟化溶解性を有し、細孔表面積が非常に小さくなるため酸素のアクセスが抑制されたためである。また、溶剤処理試料は溶剤可溶成分が細孔を閉塞させることで細孔表面積を小さくし、酸素のアクセスを

抑制したために Residue や熱分解試料よりも $q_{O,2h}$ が低くなったことが明らかとなった。このことから、溶剤処理試料は細孔表面積が減少したことで低温における酸素との反応性が抑制されたことが示唆された。以上より、溶剤処理は低品位炭素資源を効率的に脱水・改質でき、低温酸化性を熱分解処理よりも抑制できる低品位炭の有効利用のための有用な処理であることが示された。

参考文献

- [1] Miura, K., Hasegawa, Y., Ashida, R., Upgrading of brown coal using solvent extraction at high temperature, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, **2009**, 54-2, 870-871.
- [2] Li, X., Hasegawa, Y., Morimoto, M., Ashida, R., Miura, K., Conversion of low-rank coals into upgraded coals and extracts having similar chemical and physical properties using degradative solvent extraction, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, **2010**, 55-2, 212-214.
- [3] Mott, R. A., Spooner, C. E., The calorific value of carbon in coal: The Dulong relationship, *Fuel*, **1949**, 10, 226-231, 242-251.
- [4] van Kleveren, D. W., “Coal”, 3rd Edition, Elsevier **1993**.
- [5] Wang, H., Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling, *Progress in Energy and Combustion Science*, **2003**, 29, 487-513.
- [6] Kaji, R., Hishinuma, Y., Nakamura, Y., Low temperature oxidation of coal. Effects of pore structure and coal composition, *Fuel*, **1985**, 64, 297-302.

第4章 石炭低温酸化の反応速度解析

4.1. 緒言

石炭の低温酸化は単一反応ではなく、反応の進行によって異なる反応が起こる。そのため、石炭の酸化過程の数値シミュレーションにはその機構に基づいた速度解析が必要となる。しかしながら、石炭の酸化について、反応の進行に伴う反応速度パラメーターの変化を解析した研究は非常に少なく、単一反応を仮定した解析が主に行われている。

複合反応の解析法の一つとして、並列一次反応モデル(Distributed Activation Energy Model, DAEM)^[1]がある。このモデルは、石炭の熱分解の速度解析などに用いられており、各反応率における速度パラメーターを3つ以上の昇温速度における重量減少より求めることができる。しかし、DAEM法を石炭の酸化に用いた例は見あたらず、適用可能性について検討する必要がある。そこで、本章では、まずDAEM法を石炭酸化に適用可能について検討した。次にDAEM法による反応速度解析を行い、反応速度パラメーターを決定し、その反応の進行に伴う変化を考察した。

さらに、得られた速度パラメーターを用いて、断熱過程におけるLY原炭の温度上昇の数値シミュレーションを行った。本研究では重量減少過程にのみDAEM法を適用するため、第1章のAL炭や第2章の溶剤処理炭および熱分解炭では酸化初期の重量増加を表現できないが、AL炭についても断熱過程における温度上昇の数値シミュレーションを行った。

4.2. 実験および解析

4.2.1. 重量変化およびガス生成速度

1. 2. 1 項の図 1. 1 と同様にマイクロガスクロマトグラフを直結した熱天秤を用い、試料約 2 mg-d. a. f. をヘリウム雰囲気下 110 °C で 30 分間保持することで乾燥させたのち、模擬空気雰囲気下で 40 ~ 700 °C まで昇温し、酸化させた。昇温速度は 1, 2, 5, 10 K/min の 4 種類を用いた。

4. 2. 2. 発熱速度

1. 2. 2 項と同様に DSC を用い、試料約 4 mg-d. a. f. を模擬空気雰囲気下で 40 ~ 450 °C まで昇温した。昇温速度は 2, 5, 10 K/min の 3 種類を用いた。

4. 2. 3. 反応速度解析

DAEM 法による速度解析を試みた。このモデルでは、複合反応が無限個の一次反応から構成され、任意の反応率において、無限個の反応のうちの一つのみが起こるという仮定を用いる。つまり反応 i の反応速度は反応率 X_i 、頻度因子 $k'_{0,i}$ 、および活性化エネルギー E_i を用いて (4. 1) 式で表される。

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{0,i} e^{-E_i/RT} (1 - X_i) = k'_{0,i} g(p_{O_2}) e^{-E_i/RT} (1 - X_i) \quad (4. 1)$$

$g(p_{O_2})$ は酸素分圧に関する関数であり、酸素分圧が一定ならば、みかけの頻度因子 $k_{0,i}$ の中に含まれる。すべての反応の速度を足し合わせることで全体の反応率 X と時間 t の関係が (4. 2) 式と表すことができる。

$$1 - X = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt'\right) f(E) dE$$

$$\frac{dX}{dt} = - \int_0^\infty \left\{ k_0 e^{-E/RT} \exp\left[-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt'\right] f(E) \right\} dE \quad (4. 2)$$

ここで, $f(E)$ は規格化された活性化エネルギーの分布関数である. それぞれの反応がステップ上に進行するとみなすと, 個々の反応に対する反応率 $X_i = 0.58$ のときに起こることになる^[2,3]. そのため頻度因子および活性化エネルギーには, (4.3) 式のような関係が成り立ち, 3 つ以上の異なる昇温速度 a について同一の反応率における温度を用いて, $1/T$ と $\ln(a^2/T)$ のアレニウスプロットを行うことで速度パラメーターを求めることができる.

$$\ln\left(\frac{a}{T^2}\right) \cong \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{R T} \quad (4.3)$$

本論文では LY 炭および PRB 炭は $X = 0.01 \sim 0.12$ までを 0.01 間隔で 12 点および $X = 0.13 \sim 0.99$ までを 0.02 間隔で 44 点の 56 個, AL 炭は $X = 0.00 \sim 0.11$ までを 0.01 間隔で 12 点および $X = 0.12 \sim 0.98$ までを 0.02 間隔で 44 点の 56 個の反応で石炭全体の反応を表現した.

第 1 章より, 石炭酸化の初期段階では含酸素官能基の酸化が逐次的に進行していることから, また, 生成ガスのモル比が温度によって変化することから, 各反応に対する反応率を定義することは困難である. そのため, 本研究では石炭の重量減少に対して DAEM 法を適用し, 酸化初期の石炭重量に対する重量減少から反応率を求めた. また, ある反応率において一つの反応のみが進行するという仮定は厳密には成り立たないが, 本研究では各反応率におけるみかけの反応速度パラメーターを導出することとした.

4.2.4. 断熱温度上昇数値シミュレーション

断熱温度上昇の数値シミュレーションでは乾燥した石炭 1 kg を野積みにし, ある初期温度から一定量の空気に暴露させて反応させた場合を想定した. 計算に用いた仮定を以下に示す.

- ・ $X \leq 0.10$ における初期の 10 個ないし 11 個の反応速度を利用し, それ以降の反応は考慮しない.

- ・ 各反応の寄与率は等しく, $f(E_i) \Delta E_i = 0.01$ とする.
- ・ 石炭と空気のために温度差はない.
- ・ 石炭および空気の熱容量は温度によらず一定である.
- ・ 反応に伴う空気の組成変化は無視できる.

この仮定のもとでは物質収支は石炭の重量減少のみとなる. 反応速度式は(4. 2)式を微小区間 ΔE_i の足し合わせに書き換えた(4. 4)式を用いた.

$$\frac{dX}{dt} = - \sum_{i=1}^n k_{0,i} e^{-E_i/RT} \exp \left[-k_{0,i} \int_0^t e^{-E_i/RT} dt' \right] f(E_i) \Delta E_i \quad (4. 4)$$

また, 熱収支は(4. 5)式となる.

$$\{c_{p,coal}(1-X) + \gamma c_{p,air}\} \frac{dT}{dt} = \sum_0^n r_i (-\Delta_r H_i) \quad (4. 5)$$

ここで γ は空気と石炭の重量比[kg-air/kg-coal]を表す. $c_{p,coal}$, $c_{p,air}$ はそれぞれ石炭および空気の熱容量[kJ/(kg K)]である. r_i , $\Delta_r H_i$ は反応 i の反応速度[kg/(kg-coal min)]および反応エンタルピー[kJ/g]である. r_i は(4. 6)式のように表される.

$$r_i = k_{0,i} e^{-E_i/RT} (1-X_i) = -k_{0,i} e^{-E_i/RT} \exp \left(-k_{0,i} \int_0^t e^{-E_i/RT} dt' \right) \quad (4. 6)$$

温度 T , 石炭の反応率 X , および各反応の反応速度 r_i に対する連立微分方程式を RKG 法を用いて積分し, それらの変数の時間変化を計算した. 空気と石炭の重量比は $\gamma = 0, 4$ の 2 つを用いた. $\gamma = 0$ では, 反応で生じた熱が石炭の温度上昇のみに使用されるため, 最も石炭の温度が上がりやすい, すなわち最も発火が起きやすい条件である.

4.3. 結果と考察

4.3.1. 昇温速度の影響

図4.1～4.3にLY炭, PRB炭, およびAL炭について, 異なる昇温速度での重量変化を示す. 昇温速度が小さいほど同じ反応率になる温度が低くなる.

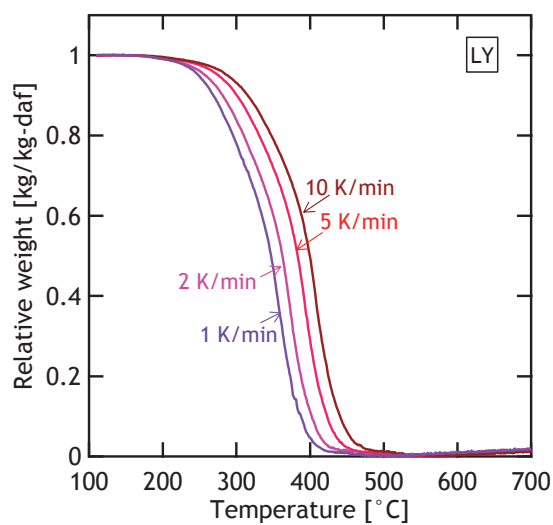


図 4.1. LY 炭の酸化時の重量変化

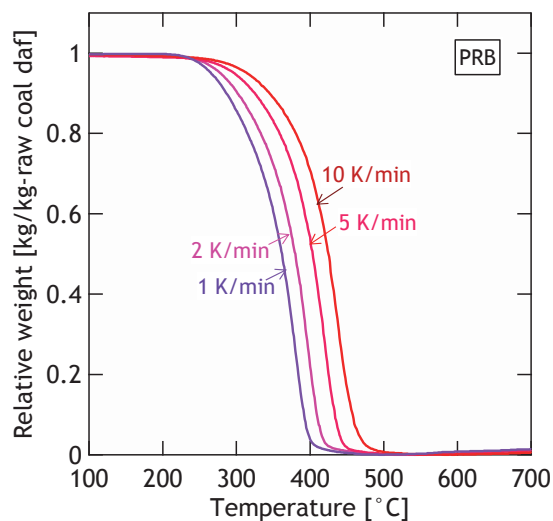


図 4.2. PRB 炭の酸化時の重量変化

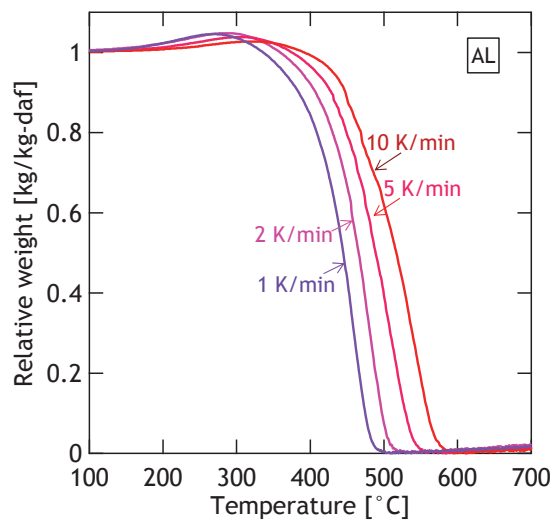


図 4.3. AL 炭の酸化時の重量変化

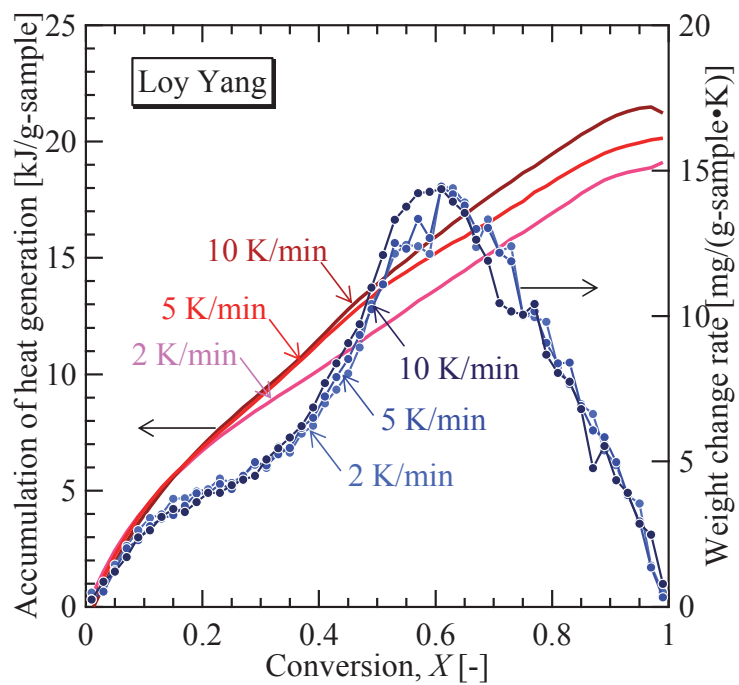


図 4.4. LY 炭の重量減少速度と発熱量

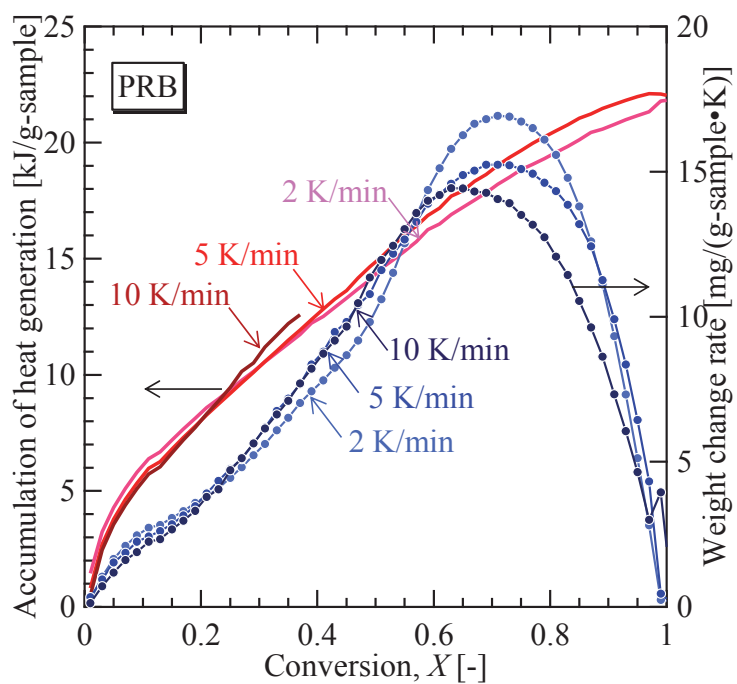


図 4.5. PRB 炭の重量減少速度と発熱量

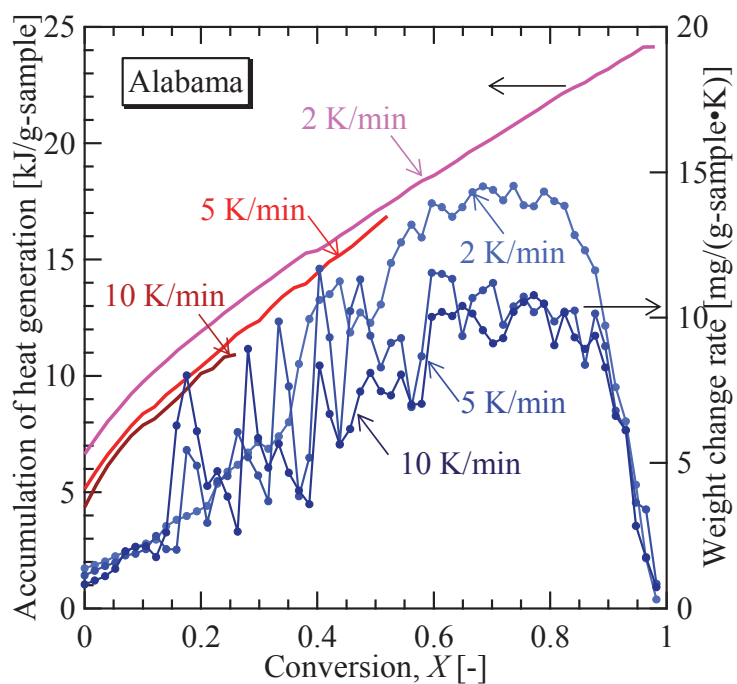


図 4.6. AL 炭の重量減少速度と発熱量

DAEM 法を適用するためには、各反応率において起きている反応および固体の性状は昇温速度によらず同じであるという条件を満たさなければならない。そこで、それぞれの昇温速度に対し、各反応率 X における温度に対する重量減少速度および発熱量の積算値を求め、図 4.4 ~ 4.6 に示した。いずれの石炭も温度に対する重量減少速度および発熱量の積算値はおおむね反応率によらないことから、同一反応率においては昇温速度によらず同じ反応が起きているとみなすことができるとした。10 K/min での AL 炭の酸化では、反応率が 0.2 ~ 0.4 の範囲で急激な重量減少が数か所みられたため、温度に対する重量減少速度が大きく振れていた。これは、10 K/min で昇温した際には時間に対する重量減少速度が高くなるため、試料の蓄熱が無視できなくなった可能性がある。

図 4.4 ~ 4.6 中の発熱量曲線の傾きはその反応率における反応エンタルピーの絶対値に対応する。LY 炭と PRB 炭では $X = 0.1$ 以下で発熱量曲線の傾きが急になっており、反応初期のほうに反応エンタルピーの絶対値が大きいことを示している。また、 $X = 0.4$ 以上ではほぼ傾きが一定となっている。第 1 章で示した反応機構より、 $X = 0.4$ 以上では石炭骨格の酸化が起こっており、それ以下では、石炭中の脂肪族炭素や含酸素官能基が主に反応している。このことから、脂肪族炭素および含酸素官能基の酸化は石炭骨格の酸化よりも反応エンタルピーが大きいことを表している。 $X = 0.4$ 以上での反応エンタルピーは -18 MJ/kg-sample であり、炭素の燃焼により CO_2 および CO が生成する反応の反応エンタルピーはそれぞれ -32.8 MJ/kg-C (-393.52 kJ/mol-C) および -9.21 MJ/kg-C (-110.54 kJ/mol-C) であることから、石炭骨格の酸化では CO と CO_2 の生成エンタルピーの間の値を取る。また、脂肪族炭素および含酸素官能基の反応エンタルピーは $-30 \sim -40 \text{ MJ/kg-sample}$ であり、メタンの完全燃焼の反応エンタルピー -55.5 MJ/kg-CH_4 ($-890.36 \text{ kJ/mol-CH}_4$) やベンゼンの完全燃焼の反応エンタルピー $-41.8 \text{ MJ/kg-C}_6\text{H}_6$ ($-3267.6 \text{ kJ/mol-C}_6\text{H}_6$) といった CO_2 と H_2O が生成するような反応のエンタルピーと似た値であった。

一方、AL 炭では発熱量曲線の $X = 0$ 近傍での傾きが LY 炭や PRB 炭より小さくなった。

これは脂肪族炭素や含酸素官能基の酸化は反応初期の重量増加が起きている温度で生じており、重量減少過程のみを示した図 4. 6 では、いずれの反応率でも石炭骨格部分の酸化が主に進行しているためであると考えられる。

4. 3. 2. 反応速度解析

4. 2. 3 項で述べたように 56 点において速度解析を行った。(4. 3)式にもとづき、 a^2/T と $1/T$ のアレニウスプロットを図 4. 7 ~ 4. 9 に示す。直線の傾きはおおむね反応率が大きくなるほど急になった。図 4. 7 ~ 4. 9 より求めた活性化エネルギーを図 4. 10 に示す。いずれの石炭も活性化エネルギーが 100 ~ 180 kJ/mol に分布しており、一般的に言われている活性化エネルギーの値よりも大きくなった。LY 炭および PRB 炭では、反応率が大きくなるにつれて活性化エネルギーが大きくなり、 $X=0.5$ 以上ではほぼ一定となったが、AL 炭では $X=0.2$ 付近で活性化エネルギーが最大となり、それ以上では反応率が大きくなるにつれて活性化エネルギーが小さくなった。

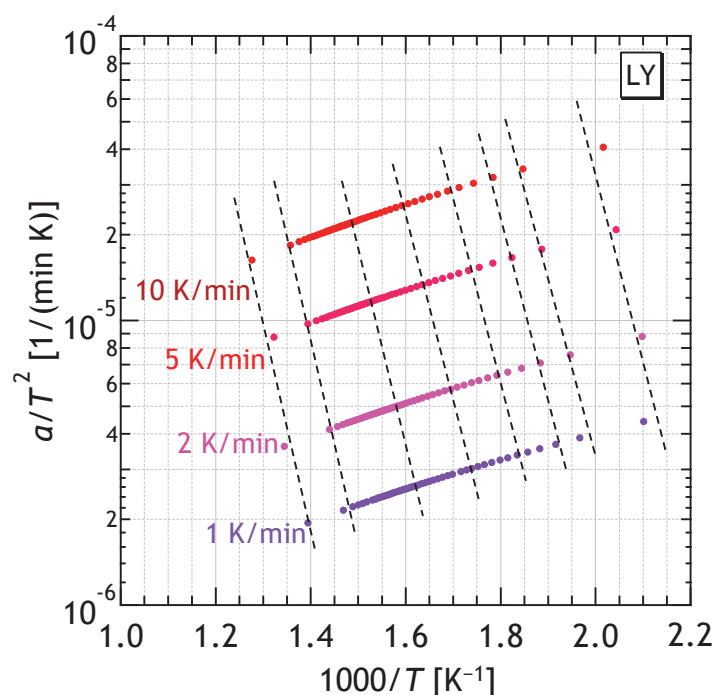


図 4. 7. LY 炭のアレニウスプロット

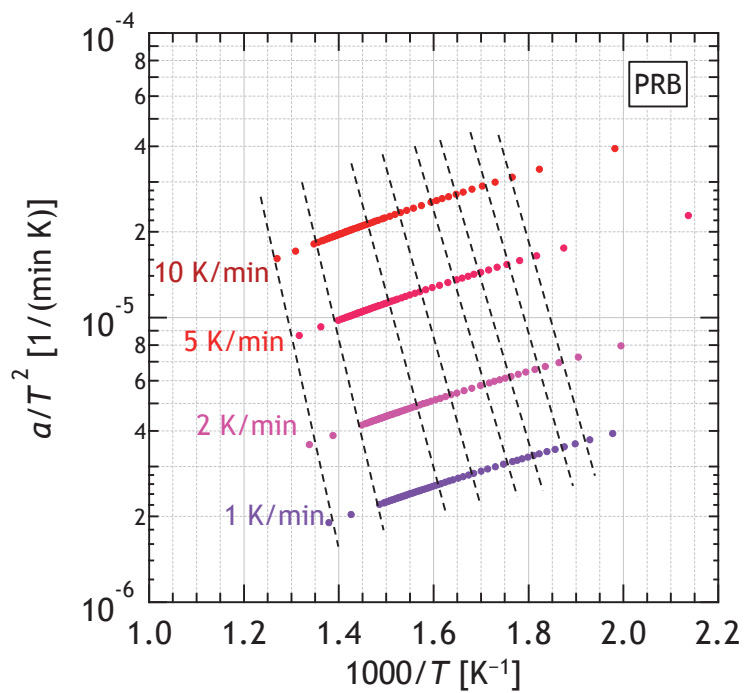


図 4.8. PRB 炭のアレニウスプロット

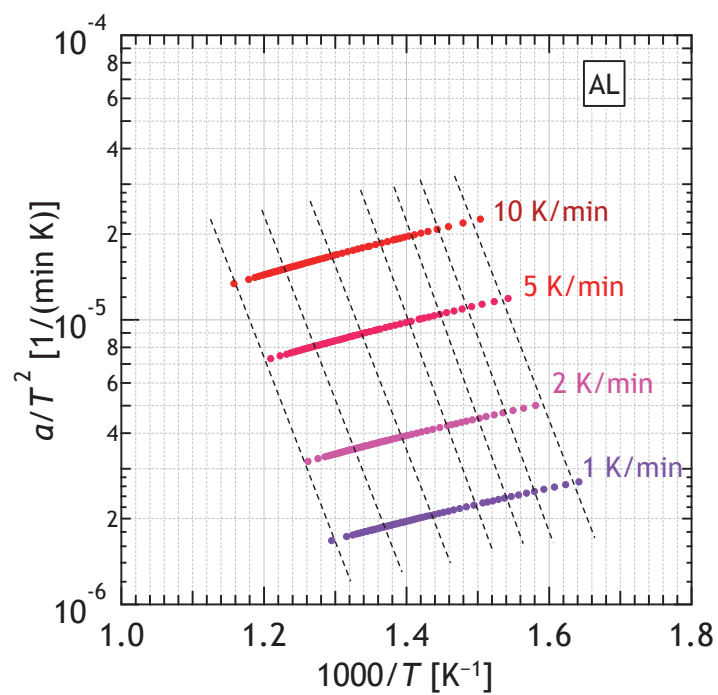


図 4.9. AL 炭のアレニウスプロット

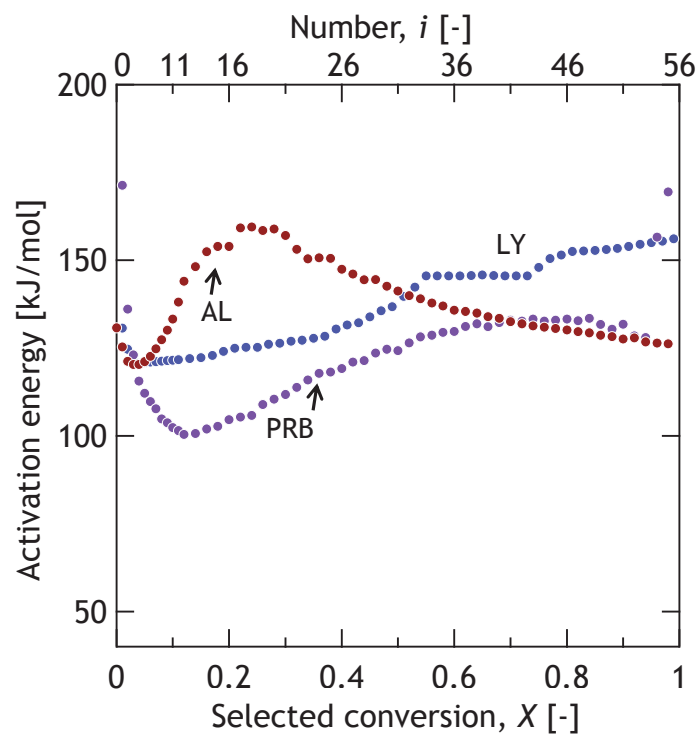


図 4.10. 各石炭の活性化エネルギーの変化

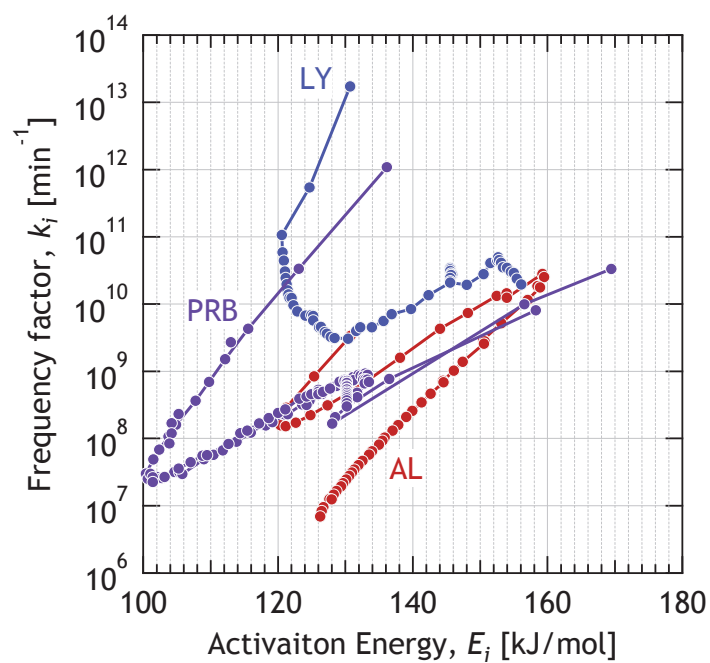


図 4.11. 各石炭の活性化エネルギーと頻度因子の関係

頻度因子と活性化エネルギーの関係を図 4. 11 に示す. 頻度因子は $10^6 \sim 10^{14} \text{ min}^{-1}$ 程度で変化しており, $k_0 = \alpha \exp(\beta E)$ (α, β は正の定数) のような補償関係は一部の反応率の範囲でしか見られなかった. ここで求めた頻度因子は酸素分圧依存性や細孔表面積, 初期反応物濃度も含まれた頻度因子であり, 反応率によって酸素分圧の次数や初期反応物濃度が変化するため補償関係が見られなかったと考えられる. また, 同一反応率で比較すると, 頻度因子は LY 炭が最も大きく, PRB 炭や AL 炭よりも低温における酸素との反応性が高いことが反映されている.

図 4. 11 に示した速度パラメーターを用いて, それぞれの石炭の重量減少曲線を再計算した結果を図 4. 12 ~ 4. 14 に示す. 石炭酸化の表現に用いたすべての反応, 実験で用いたすべての昇温速度について, 計算値と実測値の誤差の絶対値は最大でも 10°C であり, 90 % 以上は 2°C 以内であった. このことから, 本解析で得られた反応速度パラメーターにより実験結果を良好に再現できることが示された.

いくつかの反応率におけるみかけの反応速度定数 $k_i = k_{0,i} \exp(-E_i / RT)$ の温度依存性をアレニウスプロットの形で図 4. 15 ~ 4. 17 に示した. 200°C で比較すると, いずれの石炭も反応率が大きいほど, つまり反応が進行するほど, みかけの反応速度定数が小さくなった. LY 炭および PRB 炭において脂肪族炭素や含酸素官能基の酸化が生じている $X = 0.03$ におけるみかけの反応速度定数は, LY 炭は $5.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり, PRB 炭の $1.01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, AL 炭の $1.19 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ よりも大きくなった. 一方, 石炭骨格部分の酸化が生じていると考えられる $X = 0.50$ もしくは 0.51 におけるみかけの反応速度定数は, LY 炭の場合は $5.10 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, PRB 炭では $6.27 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, AL 炭では $8.75 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ であり, 酸化初期の $X = 0.03$ におけるみかけの反応速度定数よりも小さくなった. 特に LY 炭ではみかけの速度定数の差が顕著であり, 酸化初期のみかけの反応速度は石炭骨格酸化のみかけの反応速度より約 1000 倍大きくなった.

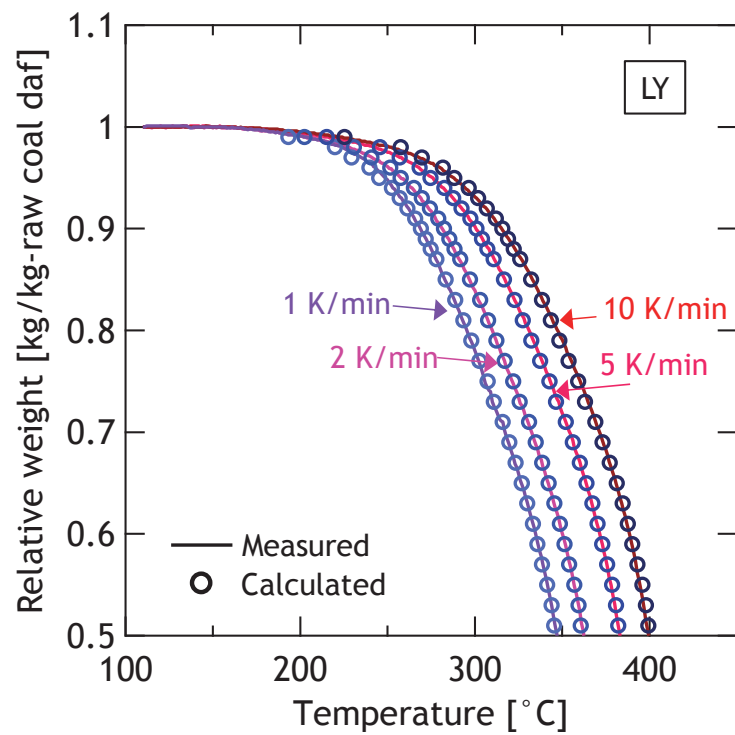


図 4. 12. LY 炭の重量減少の再計算

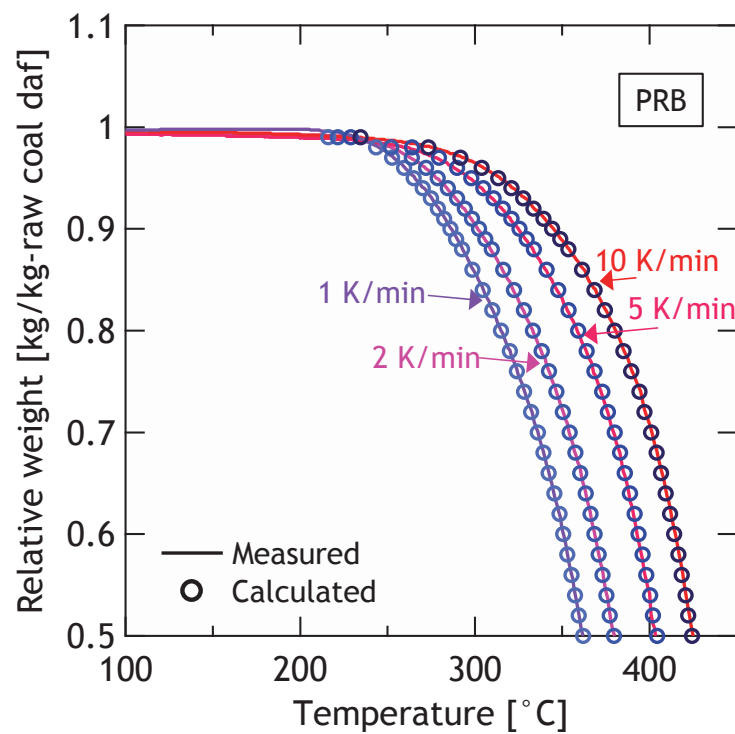


図 4. 13. PRB 炭の重量減少の再計算

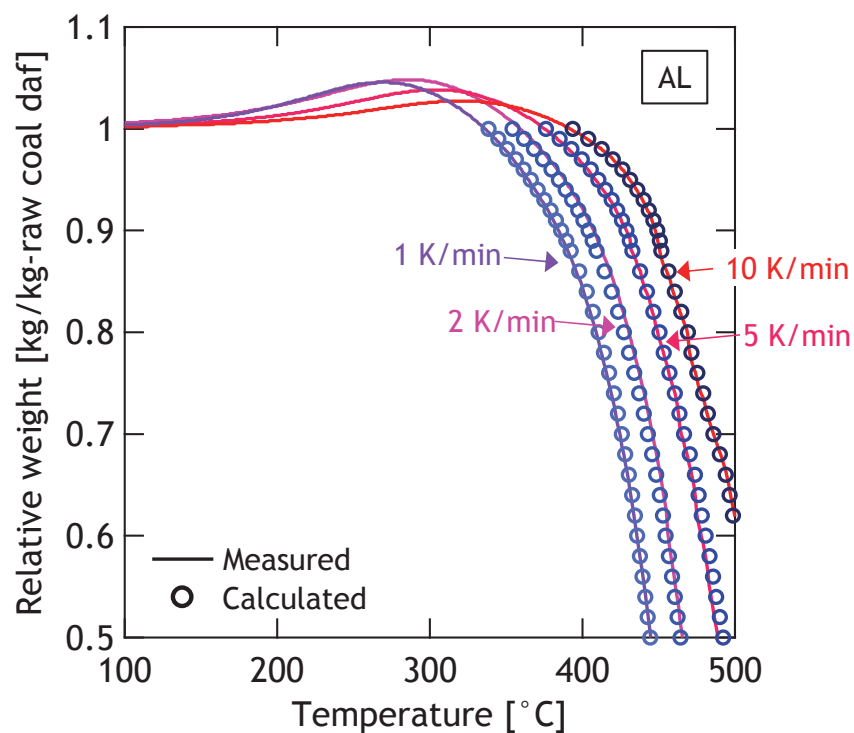


図 4. 14. AL 炭の重量減少の再計算

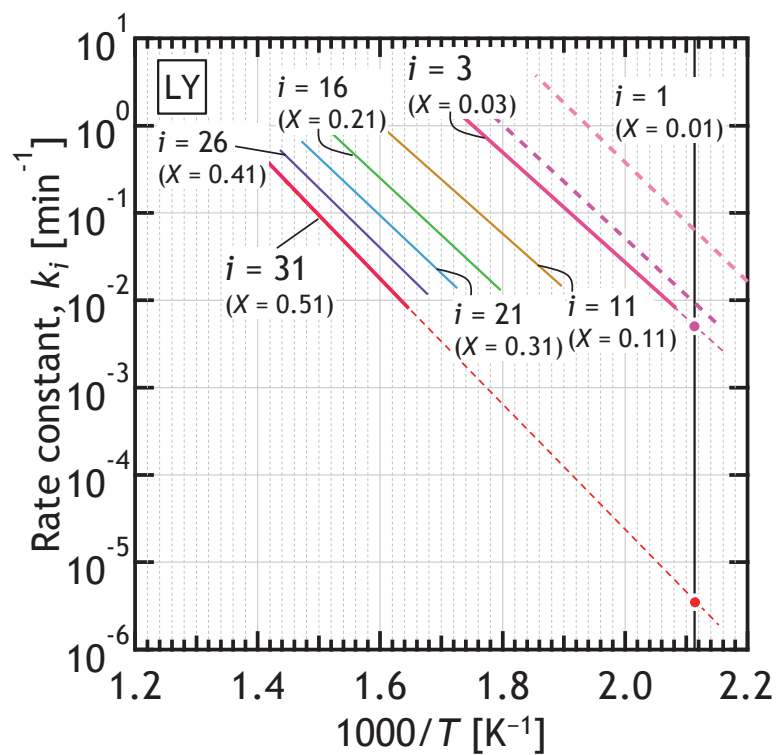


図 4. 15. LY 炭のみかけの反応速度定数

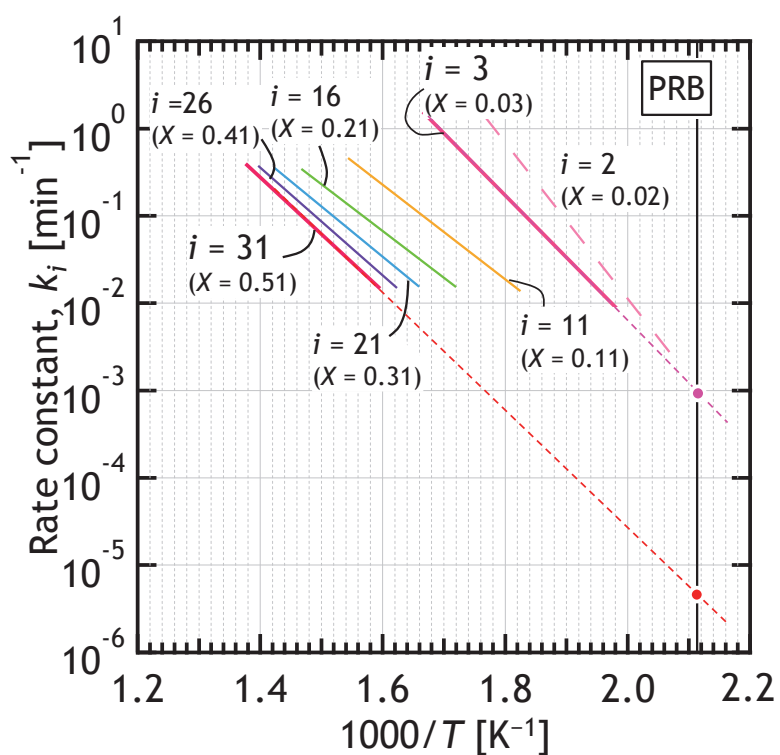


図 4.16. PRB 炭のみかけの反応速度定数

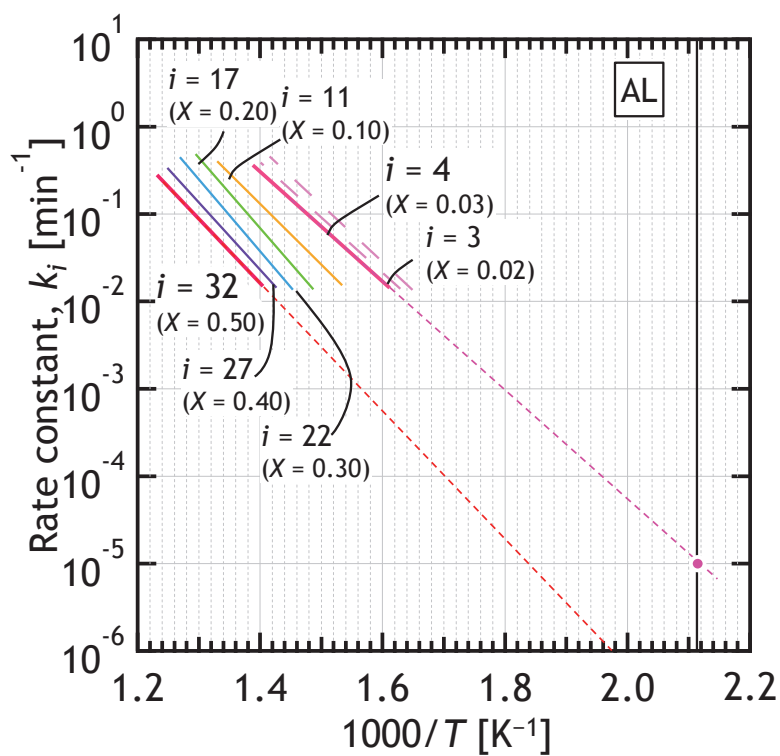


図 4.17. AL 炭のみかけの反応速度定数

4.3.3. 断熱温度上昇数値シミュレーション

表 4.1 および表 4.2 に LY 炭および AL 炭の温度上昇の数値シミュレーションに用いたパラメーターを示す. 数値計算に用いた物質収支式, 熱収支式を以下に示す.

物質収支:

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^n k_{0,i} e^{-E_i/RT} \exp\left[-k_{0,i} \int_0^t e^{-E_i/RT} dt'\right] f(E_i) \Delta E_i \quad (4.4)$$

熱収支:

$$\left\{c_{p,coal}(1-X) + \gamma c_{p,air}\right\} \frac{dT}{dt} = \sum_0^n r_i (-\Delta_r H_i) \quad (4.5)$$

ただし

$$r_i = k_{0,i} e^{-E_i/RT} (1-X_i) = -k_{0,i} e^{-E_i/RT} \exp\left(-k_{0,i} \int_0^t e^{-E_i/RT} dt'\right) \quad (4.6)$$

種々の初期温度に対して 30 日間での温度上昇を数値シミュレーションした結果を示す. 最も発火がしやすい条件である $\gamma=0$ の場合が図 4.18 および図 4.19, $\gamma=4$ の場合が図 4.20 および図 4.21 である. LY 炭では $\gamma=0$ の場合は初期温度が 75 °C 以上で, $\gamma=4$ の場合は初期温度が 90 °C 以上でそれぞれ急激な温度上昇がみられ, 石炭が発火した. 石炭空気重量比の変化により, 石炭が発火する初期温度が 15 °C ほど高くなった. また, 発火が起きたときの石炭の温度は $\gamma=0$ の場合は 100 °C 程度であり $\gamma=4$ の場合は 120 °C 程度であった. 一方, AL 炭では $\gamma=0$ の場合初期温度が 140 °C 以上で石炭の発火が 30 日以内にみられたが, $\gamma=4$ のときは初期温度が 160 °C 以下では 30 日以内に発火がみられなかった. このように石炭空気間での熱移動による影響が顕著にみられた.

本研究で用いた条件では, 石炭中の温度分布, および空気石炭間の温度差を考慮していないため, 任意の石炭重量に対して同じ結果が得られる. 実際に石炭を野積みにした場合には, 局所的な蓄熱により, 発火が起こる温度に達するものと考えられる. $\gamma=0$ の

場合は、反応による発熱がすべて石炭の温度上昇に使われるため、最も発火がしやすい条件である。したがって、 $\gamma = 0$ で発火が生じないような温度、例えば LY 炭では 65°C 以下、に石炭の温度を保つことができれば、30 日間は急激な温度上昇を抑えることができる。このように本研究での断熱温度上昇の数値シミュレーションは安全ガイドとして利用できる。

表 4.1. LY 炭の速度パラメーター

Number i [-]	X [-]	LY		
		k_0 [min^{-1}]	E [kJ/mol]	$\Delta_r H$ [kJ/g]
	0	—	—	—
1	0.01	1.73×10^{13}	130.7	-53.3
2	0.02	5.41×10^{11}	124.7	-56.2
3	0.03	1.07×10^{11}	120.6	-55.0
4	0.04	5.87×10^{10}	120.7	-44.4
5	0.05	4.42×10^{10}	120.9	-46.3
6	0.06	3.05×10^{10}	121.0	-41.8
7	0.07	2.43×10^{10}	121.1	-40.3
8	0.08	1.98×10^{10}	121.3	-36.6
9	0.09	1.60×10^{10}	121.4	-32.6
10	0.10	1.39×10^{10}	121.6	-34.4

表 4.2. AL 炭の速度パラメーター

Number i [-]	X [-]	AL		
		k_0 [min^{-1}]	E [kJ/mol]	$\Delta_r H$ [kJ/g]
0	0	3.39×10^9	130.8	-43.9
1	0.01	8.42×10^8	125.4	-41.5
2	0.02	2.88×10^8	121.2	-38.8
3	0.03	1.92×10^8	120.3	-37.4
4	0.04	1.58×10^8	120.3	-32.7
5	0.05	1.53×10^8	121.1	-31.1
6	0.06	1.73×10^8	122.6	-31.9
7	0.07	2.22×10^8	124.8	-29.8
8	0.08	3.11×10^8	127.4	-25.4
9	0.09	4.59×10^8	130.1	-27.7
10	0.10	7.30×10^8	133.3	-21.1

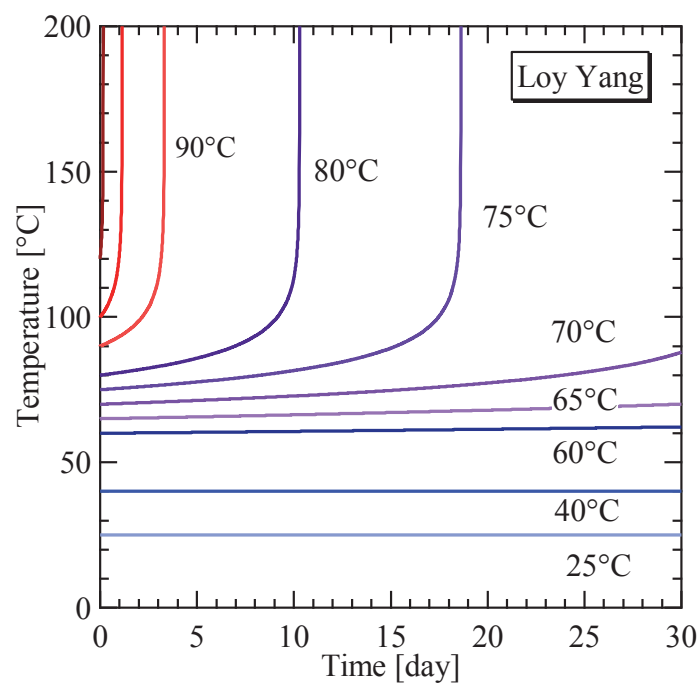


図 4.18. LY 炭の断熱温度上昇($\gamma = 0$)

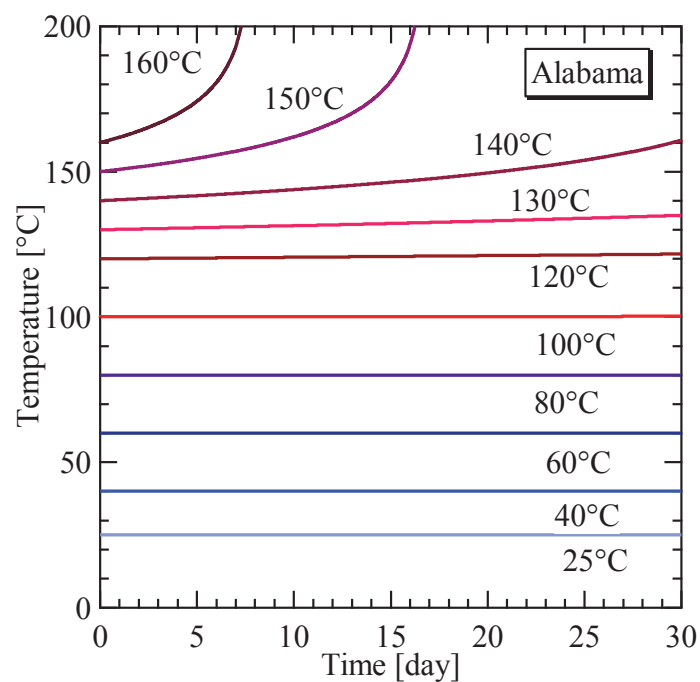


図 4.19. AL 炭の断熱温度上昇($\gamma = 0$)

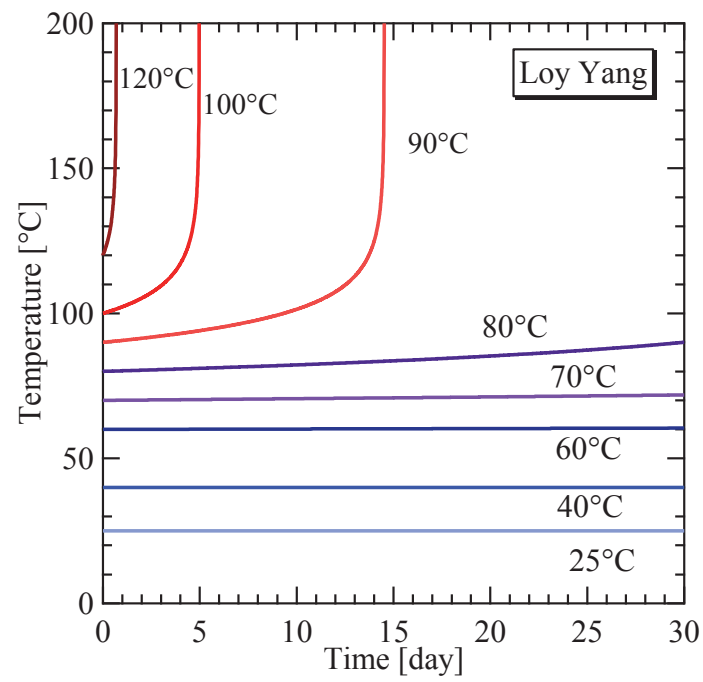


図 4. 20. LY 炭の断熱温度上昇($\gamma=4$)

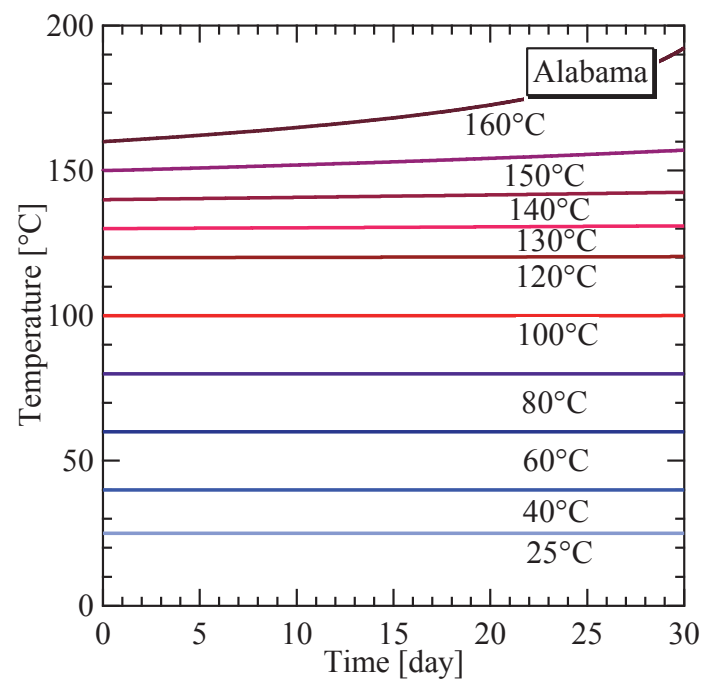


図 4. 21. AL 炭の断熱温度上昇($\gamma=4$)

図 4. 22 に LY 炭の $\gamma = 0$, 初期温度 75 °C における反応率の経時変化を示す. 全反応率に対して, 1 ~ 3 番目 ($X = 0.01, 0.02$ および 0.03) の反応の寄与が 90 % 以上を占めている. 10 番目 ($X = 0.10$) の反応の寄与は 1 % 以下であることから, 非常に初期の反応が温度上昇に大きく影響しており, 初期の 10 個の反応だけで石炭全体の温度上昇を十分に表現できていると考えられる. $\gamma = 0$ の場合, 75 °C から 100 °C に達するまでの石炭全体の反応率は 6.0×10^{-4} であり, $\gamma = 4$ の場合, 90 °C から 115 °C に達するまでの石炭全体の反応率は 2.1×10^{-3} であった. 断熱温度上昇の数値シミュレーションにより, そのような小さな反応率だけでも十分に自然発火が起こる可能性が示された.

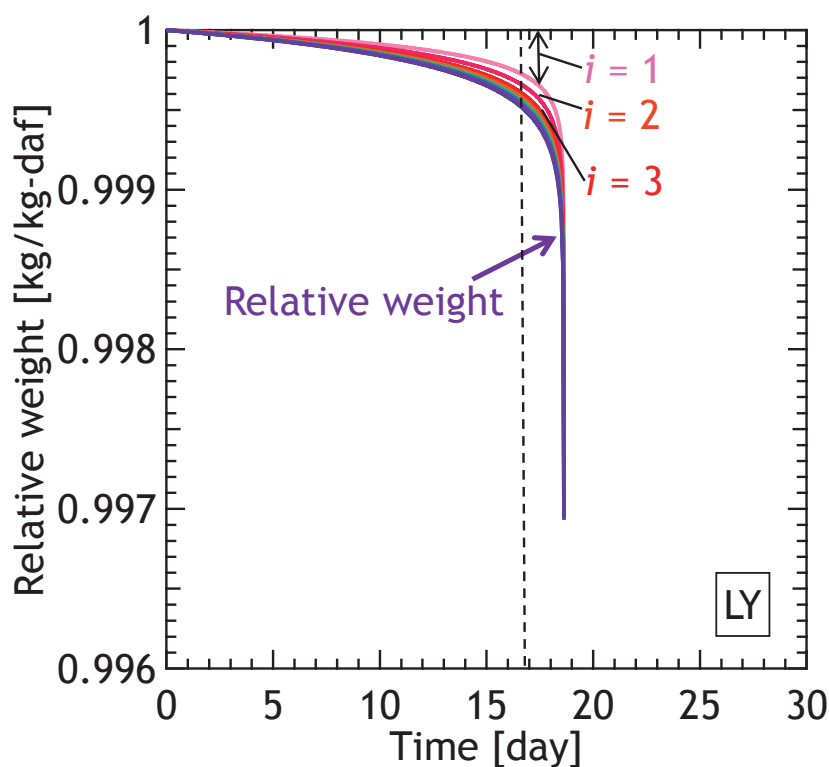


図 4. 22. LY 炭の各反応の反応率

($\gamma = 0$, 初期温度 75 °C)

4.4. 結言

DAEM 法を用いて、石炭の低温酸化の反応速度解析を行った。各反応率における重量減少速度、発熱速度は昇温速度にほとんどよらず、脂肪族炭素および含酸素官能基の酸化では、反応エンタルピーが $-30 \sim -40 \text{ MJ/kg}$ と石炭骨格の酸化の反応エンタルピーよりも大きくなった。DAEM 法の適用により、反応の進行に伴う反応速度パラメーターの変化が表現でき、みかけの活性化エネルギーは $100 \sim 180 \text{ kJ/mol}$ と石炭によらず似たような値を取ったが、みかけの頻度因子は $10^6 \sim 10^{14} \text{ min}^{-1}$ と大きく異なった。反応の進行に伴って、反応速度の酸素分圧依存性や細孔表面積、反応物濃度が異なるため、頻度因子と活性化エネルギーとの間に補償関係が見られなかった。みかけの反応速度定数は脂肪族炭素および含酸素官能基の酸化のほうが大きく、LY 炭の場合 200°C において、石炭骨格の酸化の約 1000 倍となった。

得られた速度パラメーターを用いて、様々な初期温度に対する断熱温度上昇数値シミュレーションが可能になった。LY 炭では石炭空気重量比 $\gamma = 0$ の場合は初期温度が 75°C 以上で、 $\gamma = 4$ の場合は初期温度が 90°C 以上でそれぞれ 30 日以内に急激な温度上昇が起き、石炭が発火した。発火が生じる初期温度が 15°C ほど高くなった。石炭空気間での熱移動による影響が顕著にみられた。一方、AL 炭では $\gamma = 0$ の場合初期温度が 140°C 以上のとき 30 日以内に発火がみられたが、 $\gamma = 4$ のときは初期温度が 160°C 以下では 30 日以内に発火がみられなかった。また、LY 炭では全反応率に対して、 $X = 0.01$, 0.02 および 0.03 における反応の寄与が 90 %以上を占めており、非常に初期の反応が温度上昇に大きく寄与していた。 $\gamma = 0$ の場合、 75°C から 100°C に達するまでの石炭全体の反応率は 6.0×10^{-4} であり、そのような初期の反応のみでも自然発火が起こることを明らかにした。このように、DAEM 法により求めた反応速度パラメーターを用いて、自然発火に至る温度上昇を予測できるようになり、最も発火しやすい条件における温度上昇の数値シミュレーションの結果は石炭を管理する際の安全ガイドとして利用できる。

参考文献

- [1] Vand, V., A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum, *Proceedings of the Physical Society* (London), **1943**, A55, 222-246.
- [2] Miura, K., A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation model from three sets of experimental data, *Energy & Fuels*, **1995**, 9, 302-307.
- [3] Miura, K., Maki, T., A new and simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation model, *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 864-869.

総論

需要の逼迫に伴い、今後低品位炭の利用が必要となるが、そのためには、脱水・改質とともに自然発火性の抑制が必要不可欠である。本研究では、低品位炭の低温酸化機構を詳細に検討することで自然発火機構の解明を試み、その機構に基づき自然発火抑制法の検討ならびに反応速度解析を行った。

第1章では、褐炭である Loy Yang 炭 (LY 炭)、亜瀝青炭である Powder River Basin 炭 (PRB 炭)、瀝青炭である Alabama 炭 (AL 炭)を昇温しながら酸化させ、その過程における重量変化、ガス生成速度、固体生成物の構造変化および発熱速度をその場測定することで石炭の低温酸化機構の検討を行い、石炭の低温酸化には3つの段階があることを明らかにした。1段階目は脂肪族炭素上に酸素が吸着し過酸化物が生成する過程であり、2段階目は官能基部分が酸化され含酸素官能基が生成し、その含酸素官能基が逐次的に酸化される過程である。3段階目は石炭骨格の酸化である。また、200℃までの酸素消費量と発熱速度を比較すると、LY 炭の酸素消費量は炭素原子 100 mol あたり酸素原子 4.6 mol で最も大きく、酸素との反応性が高いことが示された。一方、質の低い石炭ほどみかけの反応エンタルピーの絶対値が大きくなった。200℃以下における発熱量より断熱温度上昇を推算するとLY 炭では317℃となり最も自然発火性が高いことが示された。また、いずれの石炭も断熱温度上昇が180℃を超えており、200℃以下で生じる反応、つまり、脂肪族炭素への酸素の吸着とカルボキシル基の生成反応が自然発火性に大きく寄与しており、酸素との反応性が高いこれらの部分を取り除くことが自然発火抑制法として有効である可能性が示された。

第2章では、脂肪族炭素やカルボキシル基を取り除くことができる処理として溶剤処理と熱分解処理に着目し、処理炭の低温酸化挙動を観察し、各処理の低温酸化挙動に及ぼす影響について検討した。溶剤処理および熱分解処理では脂肪族炭素量が減少し、カルボキシル基が分解・除去されたが、溶剤処理では細孔表面積が減少し、熱分解処理

では細孔表面積が増加するという違いが見られた。それぞれの処理炭は 350 °C 以下での低温酸化挙動に違いが見られ、200 °C までの酸素消費量は熱分解炭のほうが大きくなり、また、反応エンタルピーの絶対値も熱分解炭のほうが大きくなった。酸素消費量の違いは、細孔表面積の違いによって説明でき、反応エンタルピーの絶対値の大小は酸素吸着が H₂O の生成反応よりも選択的に起こるかどうかに関与する。これらより、溶剤処理炭は酸化されやすい部分を取り除くだけでなく、細孔表面積を減らすことで酸素のアクセスが抑制され、自然発火性の抑制につながったことが明らかになった。

第 3 章では、自然発火抑制法として有効である可能性が示された溶剤処理について、その脱水および改質効果に注目し、瀝青炭からバイオマスまでの幅広い質の炭素資源に対して処理を行い、溶剤処理が低品位炭の自然発火抑制法としてだけでなく、脱水・改質を同時に実現できるような処理であるかを検討するとともに、溶剤処理試料をさらに 3 つのフラクションに分離し、溶剤処理試料の性状をより詳細に検討した。褐炭やバイオマスより調製した溶剤処理試料は亜瀝青炭程度まで改質されており、本研究で用いた条件では亜瀝青炭より劣質の原料に対して有効であることが示された。また、質の低い試料ほど溶剤可溶成分の割合が増加し、バイオマスでは溶剤可溶成分の炭素収率が 50 % 以上となった。官能基量の変化より、亜瀝青炭より劣質の原料から調製した溶剤処理試料ではカルボキシル基の減少と芳香族炭素の増加が見られ、溶剤処理中では含酸素官能基の分解除去とともに芳香環の形成が起こっていることが分かった。褐炭およびその溶剤処理成分の酸素吸着挙動を観察した結果、溶剤処理試料の酸素吸着量は熱分解試料よりも少なく原料よりはやや多くなった。また、溶剤可溶成分は軟化熔融性を有し、細孔表面積が大幅に減少したため酸素吸着量が大幅に少なくなった。これらより、溶剤処理による自然発火性の抑制には細孔表面積の減少が寄与しており、それは溶剤可溶成分により細孔が閉塞することで実現されたことが示された。

第 4 章では、石炭酸化による重量減少について反応速度解析を行った。酸化の進行に伴い起こる反応が変わるため、各反応率において生じている反応が昇温速度によらず同

じであることを確認したうえで並列一次反応モデル(Distributed activation energy model, DAEM 法)を適用した。得られた活性化エネルギーは 100 ~ 180 kJ/mol であり, LY 炭, PRB 炭では酸化の進行に伴い活性化エネルギーが増加したが, AL 炭では反応率 $X = 0.2$ 付近で最大値を取った。みかけの頻度因子は $10^6 \sim 10^{14} \text{ min}^{-1}$ 程度に分布し, おおむね質の低い石炭のほうが大きな値を取った。含酸素官能基の酸化が起きる $X = 0.03$ における反応について 200 °C で比較すると LY 炭の反応速度定数は $5.42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり, PRB 炭の約 5 倍, AL 炭の約 500 倍と原料によって大きな違いが見られた。一方, 石炭骨格の酸化が起きている $X = 0.50$ ないし 0.51 における反応を 200 °C で比較すると, LY 炭の反応速度定数は $5.10 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ であり, PRB 炭や AL 炭の反応速度定数との差は, $X = 0.03$ のときよりも小さくなった。LY 炭は初期の酸化速度が反応後期の速度より 1000 倍高いことが分かった。このように酸化の進行に伴う速度パラメーターの変化を表現することができた。また, これらのパラメーターを用いて断熱条件下, 様々な初期温度における温度上昇の数値シミュレーションが可能となり, 自然発火に至るまでの温度上昇が予測可能となった。石炭空気間で熱移動がなく最も発火がしやすい条件(空気石炭重量比 $\gamma = 0$)は, 石炭空気間で熱移動がある条件(空気石炭重量比 $\gamma = 4$)より 15 ~ 20 °C 低い初期温度で急激な温度上昇が生じ発火が起こることを明らかにした。これにより石炭の発火を抑えられる上限温度が数値計算で求めることができ, 石炭を管理する際の安全ガイドになりうる指標とその導出法を確立した。また, LY 炭では, 200 °C に達したときの反応率が 6.0×10^{-4} となり, 自然発火はそのような非常に小さな反応率でも生じることを明らかにした。

以上, 本論文では, 低温酸化挙動に基づく自然発火機構の検討により, 自然発火は脂肪族炭素上への酸素吸着および H_2O の生成を伴う含酸素官能基の生成反応による発熱で生じ, 溶剤処理法は脂肪族炭素や含酸素官能基を取り除き, また細孔表面積を小さくすることで酸素のアクセスを抑制することで自然発火性を抑制できることが明らかとなった。溶剤処理法は自然発火抑制法として有効なだけでなく低品位炭素資源を完全に脱水し亜瀝青炭と同程度まで改質することができ, 低品位炭を有効利用するための処理として

有効である。今後、この溶剤処理法が実プロセスへと展開され、低品位炭の有効利用の一助になることが期待される。また、DAEM 法の適用により、石炭酸化の反応速度を反応の進行に伴い速度パラメーターが変化する形での定式化に成功し、石炭発火現象の定量的な表現を可能にした。この手法が、自然発火の予測ならびに自然発火性の評価指標の開発の一助となることが望まれる。

謝辞

本研究は、私が 2009 年に反応工学研究室に配属されて以来、2010 年から 2012 年はエネルギープロセス工学研究室にて、2013 年からは再び反応工学研究室にて計 5 年間行ったものであります。その間、2012 年までは指導教員として熱心にご指導を賜ったのみでなく、停年退職された後も懇切丁寧にご指導ご鞭撻を賜り、研究に対する熱心な姿勢を示していただきました現京都大学エネルギー理工学研究所特任教授でいらっしゃる三浦 孝一名誉教授に心より感謝申し上げます。また、反応工学研究室在籍時より鋭いご指摘や新しい発想を賜り、2013 年からは指導教員としてご指導いただいた反応工学研究室教授の河瀬 元明先生に心より感謝申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、化学工学の立場から核心を突いたご助言やご指摘を賜りました分離工学研究室の田門 肇教授、環境プロセス工学研究室の前 一廣教授に厚く御礼申し上げます。研究に関する様々なご助言を賜るだけでなく、些細な疑問にもいつも嫌な顔一つせず丁寧にお答えいただいた反応工学研究室助教の蘆田 隆一先生に感謝申し上げます。ゼミでのご指摘や論文投稿時でのご助言をいただいた反応工学研究室助教の井上 元先生に感謝致します。エネルギープロセス工学研究室在籍時に研究の新しいアイディアや実験手法について多くの助言を賜った笹岡 英司岡山大学名誉教授、現华中科技大学准教授の Li Xian 元助教、博士研究員の Janewit Wannapeera 氏に感謝申し上げます。また、研究室生活をいろいろな面から支えていただいた元エネルギープロセス工学研究室秘書の井上 宏子さん、反応工学研究室研究員の影山 美帆さんに感謝いたします。

また、本研究の先行研究をされていた坂田 武昭氏(現日揮株式会社)、岡島 亮太氏(現新日鐵住金株式会社)および至らない私と共に研究、解析を行った鄭 忠超氏(現修士課程)をはじめとした反応工学研究室およびエネルギープロセス工学研究室の学生ならびに卒業生に感謝いたします。私が博士課程に進学して以来、ともに励まし

合い頑張ってきた同期の沼口 遼平氏, 金 尚弘氏, 福田 貴史氏に感謝いたします.

最後になりましたが, これまで 27 年間いつも暖かく見守ってくれた母に心より感謝申し上げます.

本論文に関する著者の発表論文

Fujitsuka, H., Ashida, R., Motoaki, K., Miura, K., Examination of low temperature oxidation of low rank coals aiming at understanding their self-ignition tendency, submitted to *Energy & Fuels*. (第 1 章に対応)

Fujitsuka, H., Ashida, R., Kawase, M., Miura, K., Kinetic analysis of low temperature oxidation of low rank coals solvent-treated or pyrolyzed for suppressing self-ignition, in preparation. (第 2 章に対応)

Fujitsuka, H., Ashida, R., Miura, K., Upgrading and dewatering of low rank coals through solvent treatment at around 350 °C and low temperature oxygen reactivity of the treated coal, *Fuel*, **2013**, 114, 16-20. (第 3 章に対応)

Fujitsuka, H., Ashida, R., Kawase, M., Miura, K., Analysis of Low temperature oxidation of coals with the aim of understanding self-ignition mechanism of coals, in preparation. (第 4 章に対応)

本論文に関する著者の国際会議発表論文

Fujitsuka, H., Ashida, R., Miura, K., Suppression of self-ignition tendency of upgraded products obtained by a solvent treatment of low rank coals, *29th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 2012 Pittsburgh, USA, Oral Presentation. (第 3 章に対応)

Fujitsuka, H., Ashida, R., Miura, K., Self-ignition tendency of upgraded products obtained by a solvent treatment of low rank coals, *19th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2012)*, Bali, Indonesia, Oral Presentation. (第 3 章に対応)

Fujitsuka, H., Kishimoto, T., Ashida, R., Miura, K., Analysis of low temperature oxidation of coal aiming at examining the self-ignition mechanism of coal, *9th World Congress of Chemical Engineering & 15th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress*, Seoul, Korea, Poster Presentation. (第 1, 4 章に対応)

Fujitsuka, H., Ashida, R., Kawase, M., Miura, K., Kinetic analysis of low temperature oxidation of low rank coals solvent-treated or pyrolyzed for suppressing self-ignition, *The 12th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry*, 2013, Fukuoka, Japan, Oral Presentation. (第 2 章に対応)

Fujitsuka, H., Ashida, R., Kawase, M., Miura, K., Analysis of Low temperature oxidation of coals with the aim of understanding self-ignition mechanism of coals, *20th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2013)*, Bohol, Philippines, Oral Presentation. (第 1, 4 章に対応)